

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

Заснований у грудні 1993 р.,
видається 6 разів на рік

№ 4

2013

Редакційна колегія

Головний редактор Л.І. АНАТИЧУК

П.І. Баранський

Б.І. Стадник

Л.М. Вихор

В.Я. Михайловський

І.В. Гуцул

О.І. Рогачова

С.В. Мельничук

А.О. Снарський

Міжнародна редакційна рада

Л.І. Анатичук, *Україна*

А.І. Касіян, *Молдова*

С.П. Ашмонтас, *Литва*

Т. Кадзікава, *Японія*

Ж.К. Теденак, *Франція*

Т. Трітт, *США*

Х.Дж. Голдсмід, *Австралія*

С.О. Філін, *Польща*

Л.П. Булат, *Росія*

М.І. Федоров, *Росія*

Л. Чен, *Китай*

Д. Шарп, *США*

Т. Кайя, *США*

Ю.Г. Гуревич, *Мексика*

Ю. Грін, *Німеччина*

Засновники – Національна академія наук України,
Інститут термоелектрики Національної академії
наук та Міністерства освіти і науки України

Свідоцтво про державну реєстрацію – серія КВ № 15496-4068 ПР

Зав. редакцією Д.Д. Тащук

Редактори

Л.М. Вихор, Л.А. Косяченко, А.О. Фаріон, В.М. Крамар, В.М. Катеринчук

Друкується за ухвалою Вченої ради Інституту термоелектрики
Національної академії наук та Міністерства освіти і науки України

Адреса редакції:

Україна, 58002, м.Чернівці, Головоштамт, а/с 86

Тел. : + (380-3722) 7 58 60.

Факс :+(380-3722) 4 19 17

E-mail: jt@inst.cv.ua

<http://www.jt.cv.ua>

Підписано до друку: 25.08.13. Формат 70×108/16. Папір офсетний № 1. Друк
офсетний. Ум. друк. арк. 11.5. Обл.-вид. арк. 9.2. Наклад 400 прим. Замовлення 4.

Віддруковано з готового оригінал-макету в друкарні видавництва “Букрек”,
Україна, 58000, м. Чернівці, вул. Радищева, 10.

© Інститут термоелектрики Національної академії
наук та Міністерства освіти і науки України, 2013

ЗМІСТ

Теорія

- Горський П.В., Михальченко В.П. Про вплив способу усереднення кінетичних коефіцієнтів за розмірами часток на прогнозовану добротність наноструктурованого термоелектричного матеріалу 5
- де Томас К., Контареро К., Лопеандія А.Ф., Альварез Ф.К.
Граткова теплопровідність кремнієвих нанопроводів 12

Матеріалознавство

- Будник А.В., Рогачова О.І., Сінатов А.Ю. Вплив технології приготування на структуру і термоелектричні властивості плівок Bi_2Te_3 21
- Морозова Н.В., Щеніков В.В. ТермоЕРС рідкоземельних металів у широкому діапазоні тисків 30
- Кулебрас М., Гомез К.М., Кантареро А. Термоелектричні матеріали на основі полі (3,4-етилendioкситіофену) 39
- Іванова Л.Д., Молоканов В.В., Крутилін А.В., Умнов П.П., Умнова Н.В.
Урюпін О.Н., Шабалдін А.А. Використання методу Тейлора-Улітовського для одержання термоелектричних матеріалів твердого розчину телуриду вісмуту й сурми 46
- Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Яворський Я.С., Костюк О.Б., Люба Е.С. Термоелектричні властивості тонких плівок твердих розчинів $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ 52
- Кахраманов К.Ш., Алескеров Ф.К., Кахраманов С.Ш., Насибова С.А. Самоорганізація Низькорозмірних наноструктур у шаруватих кристалах типу $\text{A}_2\text{V}_3^{\text{VI}}$ 58

Конструювання

- Анатичук Л.І., Мочернюк Ю.М., Прибила А.В. Про сонячні термоелектричні перетворювачі енергії 72

Термоелектричні вироби

- Анатичук Л.І., Михайловський В.Я., Семізорів О.Ф., Струтинська Л.Т.,
Каишелян О.Ф., Максимук М.В. Каталітичне джерело тепла з термоелектричним генератором 80
- Ісмаїлов Т.А., Євдулов О.В., Хазамова М.А., Гідурімова Д.А. Експериментальні дослідження термоелектричного пристрою для лікування панарицією 86

Новини

- Годованюк В.М. (до 60 річчя від дня народження) 95

УДК 538.9

Горський П.В., **Михальченко В.П.**



Горський П.В.

Інститут термоелектрики НАН
і МОН України, вул. Науки, 1, Чернівці, 58029,
Україна



Михальченко В.П.

**ПРО ВПЛИВ СПОСОБУ УСЕРЕДНЕННЯ
КІНЕТИЧНИХ КОЕФІЦІЄНТІВ ЗА
РОЗМІРАМИ ЧАСТОК НА
ПРОГНОЗОВАНУ ДОБРОТНІСТЬ НАНОСТРУКТУРОВАНОГО
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ**

У роботі розглядаються чотири методи усереднення електропровідності і ґраткової теплопровідності наноструктурованого термоелектричного матеріалу за розмірами часток: метод ефективного середовища з урахуванням об'ємного вмісту часток різних розмірів, метод ефективного середовища з урахуванням відносної кількості часток різних розмірів, простого усереднення кінетичних коефіцієнтів з урахуванням об'ємного вмісту часток різних розмірів і просте усереднення кінетичних коефіцієнтів з урахуванням відносної кількості часток різних розмірів. Ці методи використовуються для розрахунків безрозмірної термоелектричної ефективності матеріалу щодо монокристала залежно від найбільш імовірного радіуса його частки, виходячи з модельного розподілу Релея. Крім того, для порівняння розраховується безрозмірна термоелектрична ефективність матеріалу в припущенні однаковості розмірів його часток. Розрахунки проведено на прикладі Bi_2Te_3 . Показано, що хоча результати, отримані цими методами, і різняться між собою, у всіх випадках наявний оптимальний радіус частки термоелектричного матеріалу, при якому його безрозмірна термоелектрична ефективність максимальна. Цей радіус лежить в інтервалі 0.02 – 0.04 мкм, а відповідна йому безрозмірна термоелектрична ефективність за 300 К становить порядку $2.08 \div 2.12$ відносно монокристала за умови, що площини спайності окремих часток орієнтовані паралельно градієнту температури та електричному струмові і втрат термоЕРС з переходом від монокристала до наноструктурованого термоелектричного матеріалу не відбувається.

Ключові слова: наноструктурований матеріал, термоелектрична ефективність, фонони, електрони, розсіювання, час релаксації, нормальні процеси, процеси перекидання, розподіл Релея, метод ефективного середовища, усереднення за розмірами.

This paper deals with the four methods for averaging the electric conductivity and lattice thermal conductivity of nanostructured thermoelectric material over the size of particles, namely effective medium method with regard to the volume share of various-size particles, effective medium method with regard to the fraction of various-size particles, simple averaging of kinetic coefficients with regard to the volume share of various-size particles and simple averaging of kinetic coefficients with regard to the fraction of various-size particles. These methods are used for the calculation of dimensionless thermoelectric figure of merit of material with respect to a single crystal depending on the most probable radius of its particle based on the model Rayleigh distribution. Moreover, for comparison, dimensionless thermoelectric figure of merit of material is calculated on the assumption of equal size of its particles. Calculations have been made for the case of Bi_2Te_3 . It is shown that despite the difference in the results obtained by these methods, in all the cases there is an optimal radius of thermoelectric material particle, whereby its dimensionless thermoelectric figure of merit

is maximum. This radius lies in the range of 0.02-0.04 μm , and its respective dimensionless thermoelectric figure of merit at 300 K is of the order of $2.08 \div 2.12$ with respect to a single crystal on condition that cleavage planes of individual particles are oriented parallel to temperature gradient and electric current, and there are no thermopower losses when passing from a single crystal to nanostructured thermoelectric material.

Key words: nanostructured material, thermoelectric figure of merit, phonons, electrons, scattering, relaxation time, normal processes, umklapp processes, Rayleigh distribution, effective medium method, averaging over size.

Вступ

Методи визначення ефективних кінетичних коефіцієнтів термоелектричного матеріалу, одержуваного методами гарячого пресування, екструзії або іскрового плазмового спікання через кінетичні коефіцієнти складових його часток, або, іншими словами, формотворних елементів його структури, розглянуті в цілій низці теоретичних робіт [1-4]. Ці методи можна розділити на два більші класи: методи, засновані на розв'язку феноменологічних рівнянь електро- і теплопровідності для формотворних елементів і методи, що базуються на побудові з формотворних елементів так званого «ефективного термоелектричного середовища». Перші, в точному значенні слова, застосовні тільки тоді, коли характерні розміри формотворних елементів структури матеріалу значно перевищують характерні довжини вільного пробігу носіїв заряду і фононів, і, отже, застосування їх до наноструктурованих термоелектричних матеріалів на основі Bi_2Te_3 викликає в авторів цієї статті певні заперечення. Ці заперечення зводяться до наступного. По-перше, довжина вільного пробігу, наприклад, електронів, у Bi_2Te_3 за 300 К становить порядку 36 нм [5], отже, феноменологічні рівняння для розподілу електричного потенціалу навряд чи застосовні до часток порівнянних або, тим більше, менших розмірів. По-друге, ґраткова теплопровідність Bi_2Te_3 за 300 К та вище зумовлена в основному процесами перекидання фононів [6]. За наявності цих процесів час релаксації фононів з їхнім розсіюванням один на одному є функцією частоти ω , і, отже, введення довжини вільного пробігу фононів у звичному змісті цього поняття навряд чи можливо, хоча якийсь формальний параметр, що має розмірність довжини і залежний від механізмів розсіювання, а саме $l_p(\omega) = v\tau(\omega)$, де v – середня швидкість звуку в матеріалі, $\tau(\omega)$ – час релаксації фононів, ввести можна. До недоліків цього методу слід віднести також те, що аналітичний розв'язок феноменологічних рівнянь для часток довільної форми, тим більше з урахуванням термоелектричних явищ, важкий або неможливий і доводиться вдаватися до трохи штучного моделювання цієї форми. З іншого боку, метод ефективного середовища також вимагає певної модифікації з урахуванням термоелектричних явищ. Ряд аспектів цієї проблеми розглянуто в роботі [4].

Метою пропонованої статті – розгляд і порівняння між собою низки способів визначення ефективних кінетичних коефіцієнтів наноструктурованого термоелектричного матеріалу з урахуванням розподілу його часток за розмірами. Розглянуті способи не вимагають розв'язку феноменологічних рівнянь теплопровідності і електропровідності для окремої наночастинки.

Залежність кінетичних коефіцієнтів наночастки від її розмірів

Спочатку звернемося до визначення залежності електропровідності окремої наночастки від її розмірів. Для спрощення розрахунків наночастку будемо вважати сферичною. Крім того, врахуємо, що електропровідність Bi_2Te_3 за температур 300 К та вище визначається

розсіюванням носіїв заряду на деформаційному потенціалі акустичних фононів. А для цього випадку наближення постійної довжини вільного пробігу справедливе. Тому відношення електропровідності $\sigma_n(r)$ наночастки радіуса r до електропровідності σ_0 монокристала складе

$$\sigma_n(r)/\sigma_0 = 1.5 \int_0^1 \int_{-1}^1 \frac{(r/l_e) \sqrt{y^2 + 2zy + 1} dy dz}{(r/l_e) \sqrt{y^2 + 2zy + 1} + 1} \quad (1)$$

У цій формулі l_e – довжина вільного пробігу електрона. Подвійний інтеграл, коренева залежність у ній виникає внаслідок усереднення виразу для електропровідності по довжинах вільного пробігу всередині сфери. Можна показати, що в рамках цього наближення термоЕРС не змінюється, оскільки як термодифузійний потік, так і електричний струм пропорційні часу релаксації. Тому зміна термоелектричної добротності в цьому випадку цілком визначається зміною відношення електропровідності до теплопровідності.

Тепер звернемося до визначення ґраткової теплопровідності наночастки з урахуванням як процесів перекидання фононів, так і нормальних процесів. Відношення теплопровідності κ_n наночастки радіуса r до теплопровідності κ_0 монокристала за умови орієнтації її площин спайності паралельно температурному градієнту у відповідності до результатів роботи [7,8,9] становить

$$\begin{aligned} \kappa_n / \kappa_0 = 1.5 \int_0^1 \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 \frac{z^2 x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} & \left(\frac{(r/L^*) \sqrt{z^2 - 2zy + 1}}{1 + (r/L^*) Q_{\parallel}(x) \sqrt{z^2 - 2zy + 1}} + \right. \\ & \left. + \frac{2(r/L^*) \sqrt{z^2 - 2zy + 1}}{1 + (r/L^*) Q_{\parallel}(x) \sqrt{z^2 - 2zy + 1}} \right) dy dz dx \left\{ \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left(\frac{1}{Q_{\parallel}(x)} + \frac{2}{Q_{\parallel}(x)} \right) dx \right\}^{-1}. \quad (2) \end{aligned}$$

При цьому $L^* = \rho \hbar^4 v_{\parallel}^6 / \gamma^2 (k_B T_D)^5$, де ρ – густина матеріалу, v_{\parallel} – швидкість звуку в ньому в напрямку площин спайності, γ – параметр Грюнайзена, k_B – постійна Больцмана, T_D – температура Дебая, $\theta = T/T_D$, інші позначення загальноприйняті. Частотні поліноми $Q_{\parallel}(x)$ й $Q_{\perp}(x)$ мають вигляд

$$Q_{\parallel}(x) = x^4 + \mu_{\parallel} x, \quad (3)$$

$$Q_{\perp}(x) = (\mu_{\perp} + 3.125\theta^3) x, \quad (4)$$

причому для Bi_2Te_3 $\mu_{\parallel} = 0.022$ [7,8,9].

Визначення ефективних кінетичних коефіцієнтів матеріалу в цілому

При визначенні ефективних кінетичних коефіцієнтів (ЕКК) наноструктурованого термоелектричного матеріалу в цілому для спрощення розрахунків знехтуємо впливом на ці коефіцієнти пор у матеріалі, тобто не будемо розглядати ефекти тунелювання або емісії носіїв заряду, а також конвективні і випромінювальні механізми передачі енергії і ефекти, пов'язані зі

зв'язком пор між собою. Тоді з врахуванням функції розподілу часток матеріалу з розмірами (ФРР) $w(r)$ ці коефіцієнти можна визначити чотирма різними способами.

Перший спосіб полягає у використанні співвідношення Оделевського [1] з урахуванням об'ємного вмісту часток різних розмірів. Тоді ефективні електропровідність σ_{ef} і теплопровідність κ_{ef} матеріалу в цілому визначаються як розв'язки наступних рівнянь:

$$\int_0^{\infty} \frac{\sigma_{ef} - \sigma_n(r)}{2\sigma_{ef} + \sigma_n(r)} r^3 w(r) dr = 0, \quad (5)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{\kappa_{ef} - \kappa_n(r)}{2\kappa_{ef} + \kappa_n(r)} r^3 w(r) dr = 0. \quad (6)$$

Другий спосіб полягає у використанні співвідношення Оделевського з урахуванням відносної кількості часток різних розмірів. У цьому випадку рівняння (5) і (6) набувають вигляду

$$\int_0^{\infty} \frac{\sigma_{ef} - \sigma_n(r)}{2\sigma_{ef} + \sigma_n(r)} w(r) dr = 0, \quad (7)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{\kappa_{ef} - \kappa_n(r)}{2\kappa_{ef} + \kappa_n(r)} w(r) dr = 0. \quad (8)$$

Третій спосіб полягає у усередненні електропровідності і ґраткової теплопровідності за об'ємним вмістом часток різних розмірів. У цьому випадку ЕКК наноструктурованого матеріалу визначаються безпосередньо:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{ef} \\ \kappa_{ef} \end{pmatrix} = \int_0^{\infty} \begin{pmatrix} \sigma_n(r) \\ \kappa_n(r) \end{pmatrix} r^3 w(r) dr. \quad (9)$$

Четвертий спосіб полягає в усередненні електропровідності і ґраткової теплопровідності за відносною кількістю часток різних розмірів. У цьому випадку співвідношення (9) набуває вигляду

$$\begin{pmatrix} \sigma_{ef} \\ \kappa_{ef} \end{pmatrix} = \int_0^{\infty} \begin{pmatrix} \sigma_n(r) \\ \kappa_n(r) \end{pmatrix} w(r) dr. \quad (10)$$

У рівняннях (5) – (8) нормувальні множники опущені тому, що вони не впливають на результати обчислення ЕКК, а у формулах (9) і (10) – тому, що вони не впливають на значення безрозмірної термоелектричної ефективності наноструктурованого матеріалу щодо монокристала, розрахунки якої в рамках викладених способів є метою пропонованої статті.

Для конкретних розрахунків ми візьмемо ФРР $w(r)$ у такому вигляді:

$$w(r) = \frac{r}{r_0^2} \exp(-r^2/2r_0^2). \quad (11)$$

Ця ФРР називається розподілом Релея і взята нами тому, що це найпростіший однопараметричний розподіл. Параметр r_0 – це найбільш імовірний радіус частки. Ця функція, як і

має бути, задовільняє умові нормування $\int_0^{\infty} w(r) dr = 1$.

З урахуванням (11) співвідношення (5) – (10) набувають такого вигляду:

$$\int_0^{\infty} \frac{\sigma_{ef} - \sigma_n(r_0 \sqrt{2t})}{2\sigma_{ef} + \sigma_n(r_0 \sqrt{2t})} \sqrt{t^3} \exp(-t) dt = 0, \quad (12)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{\kappa_{ef} - \kappa_n(r_0 \sqrt{2t})}{2\kappa_{ef} + \kappa_n(r_0 \sqrt{2t})} \sqrt{t^3} \exp(-t) dt = 0, \quad (13)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{\sigma_{ef} - \sigma_n(r_0 \sqrt{2t})}{2\sigma_{ef} + \sigma_n(r_0 \sqrt{2t})} \exp(-t) dt = 0, \quad (14)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{\kappa_{ef} - \kappa_n(r_0 \sqrt{2t})}{2\kappa_{ef} + \kappa_n(r_0 \sqrt{2t})} \exp(-t) dt = 0, \quad (15)$$

$$\begin{pmatrix} \sigma_{ef} \\ \kappa_{ef} \end{pmatrix} = \int_0^{\infty} \begin{pmatrix} \sigma_n(r_0 \sqrt{2t}) \\ \kappa_n(r_0 \sqrt{2t}) \end{pmatrix} \sqrt{t^3} \exp(-t) dt, \quad (16)$$

$$\begin{pmatrix} \sigma_{ef} \\ \kappa_{ef} \end{pmatrix} = \int_0^{\infty} \begin{pmatrix} \sigma_n(r_0 \sqrt{2t}) \\ \kappa_n(r_0 \sqrt{2t}) \end{pmatrix} \exp(-t) dt. \quad (17)$$

Результати розрахунків безрозмірної термоелектричної ефективності об'ємного наноструктурованого матеріалу на основі Bi_2Te_3 щодо монокристала при різних способах визначення ЕКК показані на рис. 1.

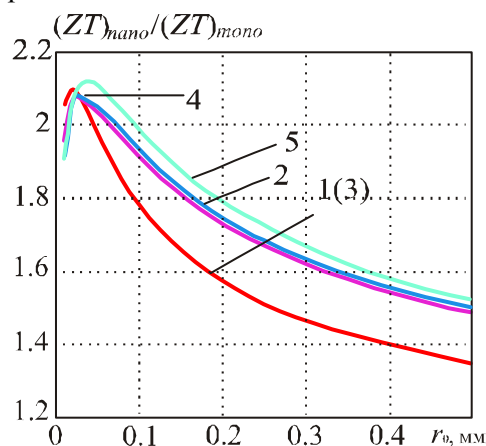


Рис. 1. Залежність безрозмірної термоелектричної ефективності об'ємного наноструктурованого термоелектричного матеріалу на основі Bi_2Te_3 від найбільш імовірного радіуса частки за різних способів визначення ЕКК. Номери кривих 1 – 4 відповідають умовним порядковим номерам описаних у тексті способів усереднення.

Крива 5 відповідає випадку нульової дисперсії розмірів часток, коли в усередненні немає необхідності.

З рисунка видно, що криві 1 і 3 з високим ступенем точності збігаються. А це означає, що при визначенні ЕКК термоелектричного матеріалу через кінетичні коефіцієнти формотворних елементів замість співвідношень Оделевського за умови $\alpha = const$ можна використовувати звичайне усереднення по об'ємному вмісту часток з врахуванням ФРР. При цьому максимальна безрозмірна термоелектрична ефективність об'ємного наноструктурованого термоелектричного матеріалу за умови орієнтації площин спайності часток паралельно

електричному струму і тепловому потоку в $2.06 \div 2.1$ рази більша за безрозмірну термоелектричну ефективність монокристала і досягається за найбільш імовірного радіуса частки 0.02 мкм. Криві 2 і 4 також близькі між собою, а це значить, що при визначенні ЕКК термоелектричного матеріалу за відносною кількістю часток з урахуванням ФРР замість співвідношень Оделевського із прийнятним ступенем точності також можна використовувати звичайне усереднення КК за відносною кількістю часток різних розмірів. За такого способу усереднення максимальна безрозмірна термоелектрична ефективність об'ємного наноструктурованого термоелектричного матеріалу виходить у $2.076 \div 2.082$ раза більшою безрозмірної термоелектричної ефективності монокристала і досягається за найбільш імовірного радіуса наночастки $0.02 \div 0.03$ мкм. Крива 5 побудована в припущенні, що розміри всіх наночасток однакові. У цьому випадку максимальна безрозмірна термоелектрична ефективність об'ємного наноструктурованого термоелектричного матеріалу в 2.12 раза більша за термоелектричну ефективність монокристала і досягається за радіуса наночастки рівного 0.03 мкм. Звідси випливає, що спосіб усереднення при визначенні ЕКК об'ємного наноструктурованого термоелектричного матеріалу відносно слабо впливає на прогнозоване значення його безрозмірної термоелектричної ефективності, але більш сильно впливає на оцінку оптимального значення найбільш імовірного радіуса частки. Якщо найбільш вірними вважати еквівалентні за одержуваними результатами способи усереднення по об'ємному вмісту часток з урахуванням ФРР, то оптимальне значення найбільш імовірного радіуса частки об'ємного наноструктурованого термоелектричного матеріалу становить 0.02 мкм.

Висновки і рекомендації

1. У статті розглянуто чотири способи врахування розподілу часток об'ємного наноструктурованого термоелектричного матеріалу за розмірами при визначенні його безрозмірної термоелектричної ефективності щодо монокристала.
2. Найбільш коректними є еквівалентні між собою за кінцевим результатом способи визначення ЕКК об'ємного наноструктурованого термоелектричного матеріалу в цілому через кінетичні коефіцієнти формотворних елементів шляхом використання співвідношень Оделевського з урахуванням об'ємного вмісту часток різних розмірів і шляхом простого усереднення електропровідності та ґраткової теплопровідності по об'ємному вмісту часток різних розмірів. У цьому випадку максимальна термоелектрична ефективність об'ємного наноструктурованого матеріалу приблизно в 2.1 раза більша за термоелектричну ефективність монокристала і досягається за найбільш імовірного радіуса часток, рівного 0.02 мкм.
3. Визначення ЕКК об'ємного наноструктурованого термоелектричного матеріалу з використанням співвідношень Оделевського з урахуванням відносної кількості часток різних розмірів і шляхом простого усереднення електропровідності та ґраткової теплопровідності по відносній кількості часток різних розмірів призводить до значення безрозмірної термоелектричної ефективності об'ємного наноструктурованого матеріалу приблизно в $2.076 \div 2.082$ раза більшого за значення термоелектричної ефективності монокристала, причому це значення досягається за найбільш імовірного радіуса частки, рівному 0.03 мкм.
4. Визначення ЕКК об'ємного наноструктурованого матеріалу з нехтуванням розподілом часток по розмірах призводить до значення безрозмірної термоелектричної ефективності

об'ємного наноструктурованого матеріалу в 2.12 раза більшого за значення термоелектричної ефективності монокристала, яке досягається за радіуса частки, рівному 0.04 мкм.

5. Таким чином, спосіб усереднення за розмірами часток при визначенні ЕКК об'ємного наноструктурованого матеріалу з нехтуванням впливом пор і тунельними ефектами слабо впливає на прогнозоване максимальне значення безрозмірної термоелектричної ефективності об'ємного наноструктурованого матеріалу, але суттєво впливає на оптимальне значення найбільш імовірного радіуса його частки, до якого слід прагнути. Тому оптимальним треба вважати найбільш імовірний радіус, рівний 0.02 мкм за умови, що розподіл часток матеріалу по розмірах є розподілом Релея.

Література

1. Влияние пористости и качества межзеренных границ на электро- и теплопроводность полупроводниковых термоэлектрических материалов / Н.С. Лидоренко, О.М. Нарва, Л.Д. Дудкин [и др.] // Неорганические материалы. – 1970. – 6. – С.2112-2117.
2. Булат Л.П. Влияние тунелирования на термоэлектрическую эффективность объемных наноструктурированных материалов / Л.П. Булат, Д.А. Пшеная–Северин // ФТТ. – 2010. – 52. – С.452-458.
3. Исследование возможностей увеличения термоэлектрической эффективности в наноструктурированных материалах на основе Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 / Л.П. Булат, В.В. Освенский, Ю.Н. Пархоменко [и др.] // ФТТ. – 2012. – 54. – С. 20-26.
4. Термоэлектрическая добротность объемных наноструктурированных композитов с распределенными параметрами / А.А. Снарский, А.К. Сарычев, И.В. Безсуднов [и др.] // ФТП. – 2012.46. – С. 677-683.
5. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . / Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов // – М.: Наука, 1972, 320с.
6. Klemens P.G. Lattice thermal conductivity. – In book: Solid State Physics. Advances in Research and Applications. Vol.7, pp. 1-98. Academic Press. Inc. Publishers, New York – 1958, 526 p.
7. Горский П.В. Снижение решеточной теплопроводности термоэлектрического материала путем оптимизации формообразующего элемента / П.В. Горский, В.П. Михальченко // Термоэлектричество. – 2013. – № 1. – С.19-27.
8. Горский П.В. Об электропроводности контактующих частиц термоэлектрического материала / П.В. Горский, В.П. Михальченко // Термоэлектричество. – 2013. – №2. – С.13-19
9. Горский П.В. Влияние анизотропии термоэлектрического материала на электропроводность и решеточную теплопроводность его контактирующих частиц / П.В., Горский, В.П. Михальченко // Термоэлектричество. – 2013. – №3. – С.5-10.

Надійшла до редакції 28.03.2013

¹Університет Валенсії, 46071, Валенсія, Іспанія;²Автономний університет Барселони, 08193, Барселона, Іспанія

ГРАТКОВА ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ КРЕМНІЄВИХ НАНОПРОВОДІВ

Нами розраховано ґраткову теплопровідність кремнієвих нанопроводів з використанням рівняння переносу Больцмана для об'ємних фононів у наближенні часу релаксації. Ця модель включає ангармонічне розсіювання фононів з урахуванням як нормальних процесів, так і процесів перекидання, розсіювання фононів у результаті ізотопічного безладу і розсіювання на границях, що дало можливість уникнути невідповідностей теплопровідності за низьких температур. Цей мінімальний набір часів релаксації дозволяє нам перевірити можливість використання класичних підходів у дослідженні теплопровідності нанопроводів малого діаметра. На підставі порівняння з експериментальними даними для кремнієвих нанопроводів нами зроблено висновок про можливість використання класичної межі для нанопроводів з діаметром, більшим 30 нм. Немає необхідності враховувати такі явища, як згортка акустичних фононів або обмеження оптичних фононів.

Ключові слова: ґраткова теплопровідність, напівпровідникові нанопроволки, рівняння переносу Больцмана.

We have calculated the lattice thermal conductivity of silicon nanowires using the Boltzmann transport equation for bulk phonons within the relaxation time approximation. The model includes anharmonic phonon scattering, both Umklapp and normal processes, the scattering of phonons due to isotopic disorder and the scattering by the boundaries, needed to avoid the divergence of the thermal conductivity at low temperatures. This minimum set of relaxation times allows us to verify the validity of the classical approaches in the study of the thermal conductivity of small diameter nanowires. From the comparison with experimental data for silicon nanowires, we conclude that the classical limit is valid for nanowires larger than 30 nm in diameter. There is no need to include the folding of acoustic phonons or confinement of optical phonons.

Key words: lattice heat conduction, semiconductor nanowires, Boltzmann transport equation.

Вступ

Напівпровідники мають вищий коефіцієнт Зеебека (S), ніж метали, і їх теплопровідність (κ) безпосередньо не пов'язана з електропровідністю (σ) через число Лоренца $L = \kappa / \sigma T \sim 2.44 \cdot 10^{-8}$ Вт Ом/ К². Причина полягає в тому, що тепловий потік у напівпровідниках викликаний головним чином фононами, тобто тепловий потік переноситься фононами, а не електронами. Низька концентрація носіїв струму порівняно з металами робить їхній внесок у теплопровідність незначним, принаймні, в об'ємних матеріалах. Добре відомо, що характерною ознакою такої поведінки є типовий закон T^3 , що проявляється за низьких температур, на відміну від лінійної поведінки в металах.

Хоча для деяких застосувань важливо мати більшу електропровідність із метою розсіювання тепла (мікроелектронні підкладки, наприклад), більша теплопровідність напівпровідників – це один з недоліків у розробці ефективних термоелектричних пристроїв.

Причина полягає в тому, що ефективність термоелектричного пристрою обернено пропорційна теплопровідності. Якщо ми зуміємо значно знизити теплопровідність, що на практиці означає зниження її до рівня, відповідного до електронного внеску, ми різко поліпшимо ефективність термоелектричного пристрою. Двадцять років тому Хікс і Дресельхаус [1] показали, що граткова теплопровідність κ_L може бути знижена за рахунок проектування різних напівпровідників або об'єднання напівпровідникових сплавів з різною концентрацією у формі надграток. Квантові точки й, останнім часом нанопроводи є предметом інтенсивного дослідження в області термоелектрики [2].

Експериментально продемонстровано швидке зниження теплопровідності зі зменшенням діаметра нанопроводу [3]. З іншого боку, опубліковано кілька теоретичних підходів, що пояснюють зміну κ_L залежно від діаметра нанопроводу [4-6]. У цих роботах висловлено припущення про те, що фононне обмеження, ангармонічні процеси оптичних фононів за низької температури або розсіювання на поверхні розділу зі змінним параметром дзеркальності сприяють зниженню теплопровідності нанопроводів. На жаль, було використано кілька концепцій, часто з неясними фізичними аргументами: необхідність у класичній або квантовій поведінці, наявність нових механізмів розсіювання, таких як розпад оптичних фононів в акустичні фонони, навіть за дуже низьких температурах, інтерференційне розсіювання, у той час як істотні механізми розсіювання, такі як нормальні процеси розсіювання, ігнорувалися. Така панорама привела до змішання фізичних концепцій і нерозумінню реальних фізичних законів зниження граткової теплопровідності в нанопроводах.

У пропонованій роботі ми показуємо, що зміна κ_L в напівпровідникових нанопроводах має класичне пояснення у всьому діапазоні температур за відповідного розгляду різних процесів розсіювання, зокрема нормальних процесів розсіювання. Фононне обмеження, розсіювання на границях і інші екзотичні процеси не потрібні, якщо проблема зфокусована правильно. Розроблена модель прогнозує, із застосуванням параметрів, отриманих у результаті припасування об'ємного кремнію, теплопровідність кремнієвих нанопроводів з діаметром до 30 нм.

Граткова теплопровідність, виведена з рівняння переносу Больцмана

Для визначення власних значень рівняння переносу Больцмана зручно записати його у вигляді симетризованої збуреної функції розподілу фононів:

$$N_q^*(r,t) = \frac{I}{\sqrt{N_q^0(N_q^0 + 1)}} N_q(r,t) \quad (1)$$

де рівноважна функція розподілу

$$N_q^0 = \frac{1}{e^{h\omega_q/k_B T} - 1}. \quad (2)$$

У рівнянні (2) фононна вітка опущена для спрощення. Рівняння переносу Больцмана для фононів у симетричній формі [7] має вигляд

$$\frac{\partial N_q^*(r,t)}{\partial t} + v_q \cdot \Delta N_q^*(r,t) = - \sum_{q'} S_{qq'}^* \cdot N_q^*(r,t). \quad (3)$$

Матриця розсіювання, що фігурує в правій частині рівняння (3), симетрична відносно q і q' . Лівосторонній оператор, що містить похідну часу і конвективний член із груповою

швидкістю, називається дрейфовим оператором. Взагалі матриця розсіювання невідома, але ми можемо записати її як

$$S_{qq}^* = N_{qq}^* + R_{qq}^*, \quad (4)$$

розділяючи нормальні та резистивні процеси. Добре відомо [8], що нормальні процеси не дають безпосереднього внеску в теплопровідність, вони лише перерозподіляють енергію та імпульс між різними фононними модами і обумовлюють дрейфову функцію розподілу поблизу рівноваги:

$$N_{q_0}^0 = \frac{1}{e^{(\hbar\omega q - \mu_{q_0})/k_B T} - 1}. \quad (5)$$

За низьких температур і нехтуючи ефектами на границях, ми одержимо часткову інформацію про N -матрицю, яка фігурує в рівнянні (4). Запишемо рівняння власного значення

$$\sum_q N_{qq}^* \phi_q^\alpha = \lambda_\alpha \phi_q^\alpha. \quad (6)$$

Не викликає затруднень перевірити, що матриця N -оператора є діагональною, і є, щонайменше чотири власні значення, рівні нулю. Ці власні значення відповідають рівноважній функції розподілу, заданій рівнянням (2) ($\alpha_0=0$) і дрейфовій функції розподілу, відповідній рівнянню (5) ($\alpha_1= \alpha_2= \alpha_3$). Таким чином, у межах низького збурювання (низькотемпературний градієнт і малий дрейф), матриця, що відповідає N -процесам, має просту форму [7]

$$N^* = \left(\begin{array}{ccc|ccc} 0 & 0 & 0 & 0 & & \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & & \\ \hline & & & \lambda_4 & & \\ & & & & \lambda_5 & \\ & & & & & \lambda_6 \\ & & & & & \ddots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & & \end{array} \right) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & N_{22}^* \end{pmatrix},$$

де власні значення можна записати у вигляді

$$\lambda_4 = \lambda_5 = \dots = \frac{1}{\tau_N} \quad (7)$$

часу релаксації у границі, де N -процеси є домінуючими. З іншого боку, рівноважна функція розподілу також є власним вектором R -оператора з нульовим власним значенням. Рівняння переносу Больцмана, нарешті, приймає вигляд

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & N_{22}^* \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & R_{11}^* & R_{12}^* \\ 0 & R_{21}^* & R_{22}^* \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} D_{00}^* & D_{01}^* & 0 \\ D_{10}^* & D_{11}^* & D_{12}^* \\ 0 & D_{21}^* & D_{22}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = 0, \quad (8)$$

що дає три рівняння:

$$\begin{aligned} D_{00}a_0 + D_{01}a_1 &= 0, \\ D_{10}a_0 + (R_{11} - D_{11})a_1 + (R_{12} - D_{12})a_2 &= 0, \\ D_{21}a_1 + (N_{22} - D_{22})a_2 &= 0, \end{aligned} \quad (9)$$

де α_0 – скаляр, α_1 – вектор порядку 3, а α_2 – вектор нескінченної довжини. Розміри матриць можна вивести відповідно. Власні вектори α_j можна загалом записати як лінійну комбінацію власних векторів N -оператора. Але оскільки α_2 нам невідоме, ми можемо об'єднати два останні члени рівняння (9) і одержимо у результаті набір двох рівнянь [7], що містить α_0 і α_1 , який призводить до збереження енергії

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \nabla j q = 0 \quad (10)$$

і до векторного рівняння

$$\frac{\partial j Q}{\partial t} + \frac{1}{3} v^2 C_v \nabla T = -(\tau^{-1})_{11} j Q, \quad (11)$$

що показує збереження імпульсу. Нами використано той факт, що $\Delta \varepsilon = C_v \Delta T$, де C_v – питома теплота, а v – середня групова швидкість. Член, що множить тепловий потік, можна назвати оператором релаксації фононного імпульсу і записати його у вигляді матриць 3×3 :

$$(\tau^{-1})_{11} = R_{11}^* - R_{12}^* (N_{22}^* + R_{22}^*)^{-1}. \quad (12)$$

У стаціонарному стані рівняння (11) можна інвертувати і визначити оператор теплопровідності, який також буде матрицею 3×3 . Беручи до уваги однакову спрямованість теплового потоку і температурного градієнта, легко одержати вираз

$$j Q = -\frac{1}{3} C_v v^2 (\tau) \nabla T, \quad (13)$$

де середнє

$$\langle \tau \rangle = \frac{\int \omega^2 \frac{\partial f}{\partial \omega} D(\omega) d\omega}{\int \omega^2 \frac{\partial f}{\partial \omega} D(\omega) d\omega}. \quad (14)$$

Переходячи до границі, де домінують N -процеси, можна одержати наступне рівняння:

$$R_{11}^* = (1 / \tau_R). \quad (15)$$

З іншого боку, у границі, де N -процеси настільки малі, що ними можна знехтувати,

$$R_{11}^{*-1} = (\tau_R). \quad (16)$$

Ми можемо об'єднати рівняння резистивної і оберненої їй матриці й одержати недиагональні члени,

$$R_{11}^* = \sqrt{R_{11}^* [R_{11}^* - 1 / R_{11}^{*-1}]}. \quad (17)$$

Остаточний вираз для часу релаксації імпульсу має вигляд:

$$\tau_{11} = (\tau_R) \frac{\tau_N + (\tau_R^{-1})^{-1}}{\tau_N + (\tau_R)}, \quad (18)$$

а вираз для теплопровідності

$$\kappa = \frac{1}{3} C_v v^2 [(\tau_R)(1 - \Sigma) + (\tau_R^{-1})^{-1} \Sigma], \quad (19)$$

де ми визначили коефіцієнт перемикання,

$$\Sigma = \frac{(\tau_R)}{\tau_N + (\tau_R)}. \quad (20)$$

За низької температури, коли домінують N -процеси, коефіцієнт перемикання дорівнює 1 і домінує другий член рівняння для теплопровідності. Цей температурний режим називається режимом Зімана [9]. З іншого боку, коли нормальні процеси настільки малі, що ними можна знехтувати (за дуже високих температур), коефіцієнт перемикання дорівнює нулю і домінує перший член. Такий режим називається кінетичним. Таким чином, коефіцієнт перемикання вказує на домінуючий режим, і, залежно від його величини, провідність «перемикається» з одного режиму в інший.

Незважаючи на час релаксації ізотропної границі, зручно ввести геометричний фактор з урахуванням геометрії зразка. Гюер і Крумхансл [10] зробили це для циліндричної геометрії, але у формі складного виразу, що містить циліндричні функції Бесселя. У даній статті ми використовували геометричний фактор, виведений з нерівноважної необоротної термодинаміки для будь-якої геометрії, що зокрема підходить для нанопроводів [11]. Вираз для геометричного фактора дуже простий:

$$F\left(\frac{l}{L_{eff}}\right) = \frac{1}{2\pi^2} \frac{L_{eff}^2}{l^2} \left(\sqrt{1 + 4\pi^2 \frac{l^2}{L_{eff}^2}} - 1 \right), \quad (21)$$

де довжина середнього вільного пробігу фононів

$$l = v\tau \quad (22)$$

залежить від температури внаслідок механізмів розсіювання (часу релаксації), а L_{eff} – ефективний розмір зразка. У випадку нанопроводів, $L_{eff} = d$, діаметра нанопроводу. Оскільки довжина середнього вільного пробігу фононів набагато більша, ніж діаметр нанопроводу, геометричний фактор по суті буде мати вигляд

$$F\left(\frac{l}{L_{eff}}\right) = \frac{L_{eff}}{\pi l}. \quad (23)$$

Увівши геометричний фактор у рівняння для граткової теплопровідності, одержимо остаточний вираз для розрахунків теплопровідності:

$$\kappa = \kappa_K (1 - \Sigma) + \kappa_Z F\left(\frac{l}{L_{eff}}\right) \Sigma. \quad (24)$$

Граткова динаміка і часи релаксації фононів

Граткова теплопровідність пропорційна середній груповій швидкості фононів. Тому акустичні поздовжні вітки вносять великий внесок у теплоперенос. Внесок оптичних фононів по суті невеликий, оскільки дисперсія дуже мала. Для достовірних розрахунків теплопровідності необхідна надійна модель граткової динаміки. У даній роботі ми використовували модель заряду зв'язку Вебера [12] і її вихідні дані. Перевага моделі заряду зв'язку полягає в тому, що вона використовує мінімальний набір параметрів і досить добре

відтворює навіть плоску область акустичних віток поблизу границі зони Бріллюєна і може бути поширена на інші технологічно цікаві сполуки [13].

У нелегованих напівпровідниках найважливішими механізмами розсіювання є фонон-фононні процеси або фононна ангармонічність. За високих температур домінують процеси перекидання. Не дуже давно Уорд і Бройдо [14] зробили розрахунки з перших принципів теплопровідності об'ємного кремнію в температурному діапазоні від 100 до 800 К. У цьому температурному діапазоні граничне розсіювання не важливе, тому й не враховувалося. Вони вивели функціональну форму для часу релаксації процесів перекидання, яка виправлена нами з урахуванням низькотемпературної поведінки (нижче 100 К):

$$\tau_U^{-1} = B_U \omega^4 T e^{-\Theta_U/T} [1 - e^{-3T/\Theta_D}]. \quad (25)$$

Додатковий член $e^{-\Theta_U/T}$ обмежує ефективність процесів перекидання за низької температури. Оскільки процеси перекидання не зберігають імпульсу, сума трьох (або чотирьох) векторів фононної хвилі повинна бути рівною вектору оберненої решітки, а це неможливо за низьких температур. Якщо ми будемо розглядати фононну енергію порядку kT і проведемо горизонтальну лінію в дисперсійних співвідношеннях, видно, що вектори фононної хвилі далекі від межі зони Бріллюєна. Щоб вибрати Θ_U і не використовувати його як параметр, що підганяється, ми розділили зону Бріллюєна на три частини і подивилися на точку перетинання акустичної поздовжньої вітки, що дає нам фононну енергію, яку можна перетворити в температуру за ділення на постійну Больцмана. Що стосується часу релаксації для нормальних процесів, вираз Уорда і Бройдо [14] не змінюється належним чином і при низьких температурах, де температура повинна змінюватися за законом T^3 . З урахуванням цієї поведінки ми включили додатковий член:

$$\tau_N^{-1} = \left(\frac{1}{B_N T} + \frac{1}{B'_N T^3} \right)^{-1} \omega^2 [1 - e^{-3T/\Theta_D}]. \quad (26)$$

Кремній або будь-який інший матеріал містить ізотопічний безлад у своїй природній формі [15]. Зокрема в Si тільки три стабільні ізотопи, ^{28}Si з поширеністю 92.2297(7)%, ^{29}Si з поширеністю 4.6832(5)% і ^{30}Si з поширеністю 3.0872(5)%. Ізотопічний безлад – дуже важливий механізм у нелегованих матеріалах. Теплопровідність ізотопічно чистого Si, наприклад, на порядок вища, ніж у природного Si [16]. Традиційний вираз для ізотопічного безладу або часу релаксації розсіювання на дефектах маси [17] –

$$\tau_i^{-1}(q) = A \omega^4(q) = \frac{V_0 g \omega^4(q)}{4\pi v^3(q)}, \quad (27)$$

де фактор q – флуктуація маси,

$$g = \sum_i f_i \left(\frac{\bar{M} - M_i}{M_i} \right)^2, \quad (28)$$

f_i - масова частка, \bar{M} – середня маса, а M_i – маса індивідуальних ізотопів. Нарешті, щоб відповідати низькотемпературній області і обмежити теплопровідність кінцевими значеннями, необхідно ввести час релаксації з урахуванням границі (інакше будуть відхилення теплопровідності за низької температури) [9]:

$$\tau_B^{-1}(q) = \frac{v(q)}{L_{eff}}. \quad (29)$$

В останніх двох виразах параметри взяті з літератури. У нашій моделі три параметри, які відповідають фонон-фононним часам релаксації: B_u , B_N і B_N' .

Результати і обговорення

На рис. 1 показано зіставлення нашої моделі в рівнянні (24) до часів релаксації, наведених у рівняннях (25-27) і (29) для природного кремнію. Для розрахунків середнього часу релаксації використано правило Матіссена. Експериментальні дані взяті з роботи Інюшкіна та ін. [16], де зазначена ефективна довжина зразка 2.8 мм. Припасування природного кремнію дає нам такі параметри: $B_u = 1.8 \cdot 10^{-46} \text{ с}^3 \text{ К}^{-1}$, $B_N = 2.0 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1} \text{ К}^{-1}$, і $B_N' = 1.9 \cdot 10^{-23} \text{ с} \text{ К}^{-3}$. Точки на рис. 1 відповідають експериментальним даним [16], а суцільна лінія є теоретичним припасуванням до параметрів, наведених вище. На графік також нанесено обидва внески в теплопровідність: Зімана (зелена штрихова лінія) і кінетичний (темносиня пунктирна лінія). Внесок Зімана, що домінує, коли коефіцієнт перемикавання близький до 1, найважливіший за низької температури, у той час як кінетичний внесок ($\Sigma=0$) більш істотний за високих температур. Однак у діапазоні від 50 К до більш високих температур ми спостерігаємо необхідність обох внесків для одержання достатньої відповідності теплопровідності. Це означає, що N -процеси важливі і за високої температури. Фактично у роботі Уорда і Бройдо [17], де обидва часи релаксації зображені як функція частоти, вони мають той же порядок величини в діапазоні 10–15 ТГц (за 300 К). Є очевидним, що N -процесами не можна нехтувати навіть за кімнатної температури.

Внесок ізотопного безладу сконцентрований в основному в області 10–30 К, навколо піка теплопровідності. У випадку ізотопічно чистого Si [16] тільки ця область зазнає впливу від безладу.

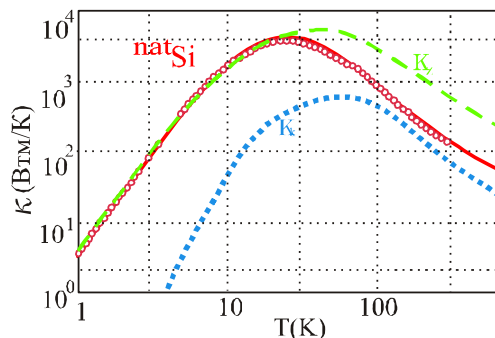


Рис. 1. Припасування природного Si до параметрів, наведених у тексті.
Світлі кружечки - експериментальні дані Інюшкіна та ін. [16],
суцільна лінія - теоретичне припасування. Штрихова лінія (зелена) - внесок Зімана в теплопровідність, пунктирна лінія (темносиня) - кінетичний внесок.

На рис. 2 показано розрахункові значення теплопровідності із застосуванням рівняння (24) з параметрами, які відповідають об'ємному кремнію, для трьох різних нанопроводів Si: 115 (точки і суцільна жовта лінія), 56 (квадрати і штрихова червона лінія) і 37 нм (трикутники і пунктирна темно-синя лінія). Єдиний додатковий параметр, який не відповідає об'ємному кремнію, – це ефективна довжина зразка, тобто діаметр нанопроводу. За даної температури (даній довжині середнього вільного пробігу) теплопровідність зводиться в основному до геометричного фактора (у наближеному виразі F пропорційна діаметру нанопроводу). При

порівнянні нанопроводу 115 нм із нанопроводом 37 нм зниження теплопровідності при 50 К в удвічі більше, ніж за кімнатної температури. Причина полягає в тому, що при кімнатній температурі вплив кінетичного фактора більший, а геометричного фактора – менший. Кілька років тому було показано [18], що оптичне обмеження в нанопроводах має велике значення при діаметрі нанопроводу порядку 2 – 3 нм. У випадку згорнутих акустичних фононів досвід нам підказує, що за діаметра більшого 10 – 15 нм, кількість фононних віток настільки висока, що застосування моделі, що враховує згортку, або моделі, що враховує об'ємні фонони, буде мати аналогічний вплив на теплопровідність. Важливими моментами є механізми розсіювання і зокрема правильне трактування N -процесів без знехтування впливом геометрії.

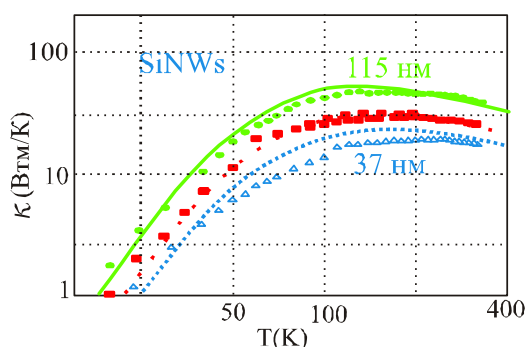


Рис. 2. Розрахунки теплопровідності нанопроводів трьох різних діаметрів з використанням параметрів моделі, отриманих у результаті припасування до природного Si.

Висновки

Запропоновано теоретичну модель, що дає можливість спрогнозувати теплопровідність напівпровідникових нанопроводів. Модель належним чином враховує фонон-фононне розсіювання. Для врахування розмірів нанопроводів включений геометричний фактор. Використано надійну модель граткової динаміки з об'ємними фононами. З урахуванням мінімального набору часів релаксації перевірено придатність моделі для випадку кремнієвих нанопроводів діаметром до 30 нм. Нижче 10-15 нанометрів можуть бути важливі ефекти фононної згортки.

Подяка: Автори висловлюють подяку Міністерству економіки і конкурентоспроможності Іспанії за фінансову підтримку в рамках грантів CSD2010-00044 і MAT2012-33483 програми «Consolider Ingenio 2010». Дякуємо Університету Валенсії за використання надпотужного комп'ютера TIRANT.

Література

1. L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus. Thermoelectric figure of merit of a one – dimensional conductor // *Phys. Rev. B* **47**, 16631 (1993).
2. J. P. Heremans, Embedded Ag-rich nanodots PbTe: Enhancement of thermoelectric properties through energy filtering of the carriers // *Acta Phys. Pol. A* **108**, 609 (2005).
3. D. Li, Y. Wu, P. Kim, L. Shi, P. Yang, A. Majumdar Diameter dependence of SiGe nanowire thermal conductivity // *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2934 (2003).

4. M. Kazan, G. Guisbiers, S. Pereira, M. R. Correia, P. Masri, A. Bruyant, S. Volz, P. Royer Thermal conductivity of silicon bulk and nanowires: Effects of isotopic composition phonon confinement and surface roughness // *J. Appl. Phys.* **107**, 083503 (2010).
5. P. Chantrenne, J. L. Barrat, X. Blase, J. D. Gale, *J. Appl. Phys.* **97**, 104318 (2005).
6. N. Neophytou, H. Kosina Large thermoelectric power factor in p-type Si (110)[110] ultra-thin-layers oriented channels // *Phys. Rev. B* **83**, 245305 (2011).
7. R. A. Guyer, J. A. Krumhansl. Heat pulse experiments revisited // *Phys. Rev.* **148**, 766 (1966).
8. I. G. Kuleev, I. I. Kuleev, *J. Exp. Theor. Phys.* **95**, 480 (2002). The relaxation of thermal and high-frequency transverse phonons in the semiconductor cubic crystals
9. J. M. Ziman, *Electrons and phonons* (Clarendon Press, Oxford), 1979.
10. R. A. Guyer, J. A. Krumhansl. Heat pulse experiments revisited // *Phys. Rev.* **148**, 778 (1966).
11. F. X. Alvarez, D. Jour, and A. Sellitto. Nanowires-recent advances // *J. Appl. Phys.* **105**, 014317 (2009).
12. W. Weber, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 371 (1974).
13. J. Camacho and A. Cantarero, *Phys. Stat. Sol. (b)* **215**, 181 (1999).
14. A. Ward, D. A. Broido, *Phys. Rev. B* **81**, 085205 (2010).
15. F. Widulle, T. Ruf, A. Gobel, I. Silier, E. Schonherr, M. Cardona, J. Camacho, A. Cantarero, W. Kriegseis, V. I. Ozhogin, *Physica B* **263**, 381 (1999).
16. A. V. Inyushkin, A. N. Taldenkov, A. M. Gibin, A. V. Gusev, and H. J. Pohl, *Phys. Stat. Sol. (c)* **1**, 2995 (2004).
17. P. G. Klemens, *Proc. Phys. Soc. London Sect. A* **68**, 1113 (1955).
18. F. Comas, A. Cantarero, C. Trallero-Giner, M. Moshinsky, *J. Phys. Cond. Matt.* **7**, 1789 (1995); F. Comas, C. Trallero-Giner, and A. Cantarero, *Phys. Rev. B* **47**, 7602 (1993).

Надійшла до редакції 30.05.2013

УДК 539.234; 537.322; 544.62; 549.321.33

Будник А.В., Рогачова О.І., Сіпатов А.Ю.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
вул. Фрунзе, 21, Харків, 61002, Україна

ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЇ ПРИГОТУВАННЯ НА СТРУКТУРУ І ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК Bi_2Te_3

У низці робіт вказувалося на значне збільшення термоелектричної (ТЕ) добротності тонких плівок Bi_2Te_3 під дією відпалу, однак практично відсутні роботи із впливу відпалу на ТЕ властивості й структуру плівок Bi_2Te_3 , отриманих методом термічного випаровування у вакуумі з одного джерела. У даній роботі досліджувалися невідпалені й відпалені за 500 К упродовж 1 години тонкі плівки Bi_2Te_3 товщиною $d \sim 200$ нм, отримані методом термічного випаровування у вакуумі з одного джерела з використанням різних складів вихідної шихти (60 й 62.8 ат. % Те) і різних температур підкладки ($T_{sub} = 320-500$ К). Показано, що поза залежністю від складу вихідної шихти й температури підкладки відпал сприяє поліпшенню досконалості структури плівок Bi_2Te_3 й утворенню вираженої текстури, однак на відміну від плівок, вироцених із шихти з 60 ат. % Те, ТЕ потужність P плівок, отриманих із шихти з надлишком Те, знижується. Визначено оптимальні параметри вирощування плівок Bi_2Te_3 , що дають можливість одержати максимальні значення P , порівнянні з ТЕ потужністю плівок, отриманих більш дорогими й трудомісткими методами.

Ключові слова: телурид вісмуту, плівка, відпал, структура, термоелектричні властивості.

Considerable increase in thermoelectric (TE) figure of merit of Bi_2Te_3 thin films under the effect of annealing has been emphasized in several papers. However, there are practically no works on the effect of annealing on TE properties and structure of Bi_2Te_3 films prepared by one-source thermal evaporation in vacuum. This investigation is concerned with unannealed and annealed at 500 K for 1 hour Bi_2Te_3 thin films of thickness $d \sim 200$ nm, prepared by one-source thermal evaporation in vacuum using different initial charge compositions (60 and 62.8 at.% Te) and different substrate temperatures ($T_{sub} = 320-500$ K). It is shown that regardless of the initial charge composition and substrate temperature, annealing contributes to structural perfection of Bi_2Te_3 films and formation of a well-expressed texture, however, unlike the films grown from a charge with 60 at.% Te, TE power P of films prepared from a charge with Te excess is reduced. Optimal parameters of Bi_2Te_3 films growth have been determined, yielding maximum P values comparable to TE power of films prepared by more costly and labour-consuming methods.

Key words: Bismuth telluride, film, annealing, the structure, thermoelectric properties.

Вступ

Напівпровідникова сполука Bi_2Te_3 і тверді розчини на його основі є одними із кращих низькотемпературних термоелектричних (ТЕ) матеріалів, що мають ТЕ добротність Z у межах $(1.0-2.9) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [1-3]. Ці матеріали знайшли широке застосування при створенні холодильників, температурних й ІЧ датчиків й інших ТЕ приладів.

Широкі перспективи практичного застосування низькорозмірних структур привертають увагу до дослідження телурида вісмуту в тонкоплівковому стані. Плівки Bi_2Te_3 одержують

різними методами: молекулярно – променевої епітаксії, магнетронного напилювання, гарячої стінки, рідиннофазової епітаксії, лазерного випаровування, термічного випаровування із двох джерел і т.д. [4-10].

Відомо [4-9], що відпал впливає на ТЕ властивості Bi_2Te_3 . Завдяки рекристалізації й гомогенізації під час відпалу матеріал наближається до рівноважного стану, підвищується ступінь досконалості кристалічної структури, збільшується розмір зерен і зменшується ширина їхніх границь, формується яскраво виражена текстура. Ці процеси особливо важливі при виготовленні плівок телуриду вісмуту, схильних до утворення концентраційних неоднорідностей під час кристалізації, що призводить до виникнення додаткових антиструктурних дефектів і росту концентрації основних носіїв заряду [4-10]. З іншого боку, високотемпературний відпал може призвести до активізації процесів ревіпаровування телуру, що порушують стехіометрію плівки й викликають утворення додаткової кількості дефектів.

Слід відзначити також, що позитивний вплив відпалу на ТЕ й гальваномагнітні властивості плівок Bi_2Te_3 істотно відрізняється при використанні різних методів напилювання. Так, для плівок, отриманих методом магнетронного напилювання з одного джерела, фіксується лише незначний ріст ТЕ потужності P (на $\sim 20\%$) [4], у той час як для плівок, отриманих з використанням молекулярно-променевої епітаксії (МПЕ), P збільшується майже в 4 рази. При цьому у всіх роботах відзначається поява яскраво вираженої текстури й збільшення розмірів зерна в структурі відпалених плівок. У більшості робіт [4-6] плівки з найкращими ТЕ властивостями були отримані після відпалу упродовж 1 години за температури відпалу $T_a = 570$ К, хоча за використанням методу магнетронного напилювання із двох джерел [7] оптимальні параметри плівки спостерігалися після 8 годин відпалу за $T_a = 470$ К. Це вказує на необхідність спеціального дослідження впливу відпалу для кожного методу вирощування плівок Bi_2Te_3 .

Одним із простих, доступних і дешевих методів приготування плівок телуриду вісмуту є метод термічного випаровування у вакуумі з одного джерела. Порівнянно з іншими, більш технологічно складними методами, наприклад МПЕ, він вимагає значно меншого часу на виготовлення однієї плівки, що істотно за більших обсягів виробництва. Однак основним недоліком цього методу є обмежений контроль процесу напилювання, що призводить до утворення мікронапруг, концентраційних неоднорідностей і дефектів у синтезованих плівках. Застосування відпалу може принаймні частково усунути цей недолік.

Об'єкти дослідження – невідпалені й відпалені за температури $T_a = 500$ К упродовж 1 години тонкі плівки телурида вісмуту товщиною $d \sim 200$ нм, отримані методом термічного випаровування у вакуумі з одного джерела з використанням різних складів вихідної шихти (60 й 62.8 ат. % Te) і різних температур підкладки ($T_{sub} = 320-500$ К).

Мета роботи – дослідження впливу відпалу на ТЕ властивості плівок Bi_2Te_3 .

Методика експерименту

Полікристалічні зразки як стехіометричного складу (60.0 ат. % Te), так і з надлишком телуру (62.8 ат. %), використовували в якості шихти для приготування плівок, були виготовлені шляхом прямого сплавлення компонентів Bi й Te високого ступеня чистоти (99.999 %). Вихідні компоненти містилися у кварцові ампули, проводилося їх вакуумування (до $\sim 10^{-5}$ Па), потім проводився синтез за температури 800 К з наступним відпалом за 670 К упродовж 300 годин.

Плівки вирощували методом термічного випаровування шихти в безмасляному вакуумі (10^{-5} - 10^{-6} Па) і наступної конденсації на скляні підкладки, нагріті до температур в інтервалі $T_{sub} = 320$ - 500 К. Відпал проводився безпосередньо в установці, відразу після напилювання плівки. Точність вимірювання температури підкладки T_{sub} становила 5%. Перед напилюванням підкладки послідовно очищали кислотою, дистильованою водою й спиртом. Товщина плівок d і швидкість конденсації контролювалася за допомогою відкаліброваного кварцового резонатора, розташованого поруч із підкладками. Калібрування резонатора для плівок товщиною до 100 нм здійснювалося з використанням рентгенівських дифрактограм малокутового розсіювання для одношарових плівок шляхом порівняння експериментальних і розрахункових дифрактограм. Дифракційні криві були отримані на дифрактометрі ДРОН-2.0 із графітовим монохроматором на первинному пучку. Для співпадання розрахункової кривої з експериментальною незалежно варіювалися два параметри: товщина й шорсткість плівки. Точність визначення d рентгенографічним методом було не нижче ~ 0.5 нм. Калібрування резонатора для більших товщин ($d > 100$ нм) здійснювалася за допомогою інтерферометра МП-4 з точністю $\pm 10\%$. На рис. 1 як приклад наведені експериментальні й розрахункові дифракційні криві для плівки товщиною 26 нм і шорсткістю 2 нм. Рентгенографічний аналіз масивних кристалів і тонких плівок Bi_2Te_3 здійснювали на установці ДРОН-2 в Cu_α -випромінюванні в режимі θ - 2θ .

Коефіцієнт Холла R_H й електропровідність σ вимірювали методом постійного струму й постійного магнітного поля на полікристалічних зразках у формі паралелепіпеда розмірами $3 \times 2 \times 10$ мм і плівкових зразках у формі подвійного холлівського хреста розмірами 3×1 мм. Коефіцієнт Зеєбека S визначали компенсаційним методом відносно мідних електродів. Похибка вимірювань σ , R_H й S не перевищувала $\pm 5\%$. Холлівські концентрації $n(p)$ і рухливості μ_H визначали за формулами для одного сорту носіїв заряду: $n(p) = 1/(e \cdot R_H)$ (де e — заряд електрона) і $\mu_H = \sigma R_H$. Всі дослідження здійснювали за кімнатної температури.

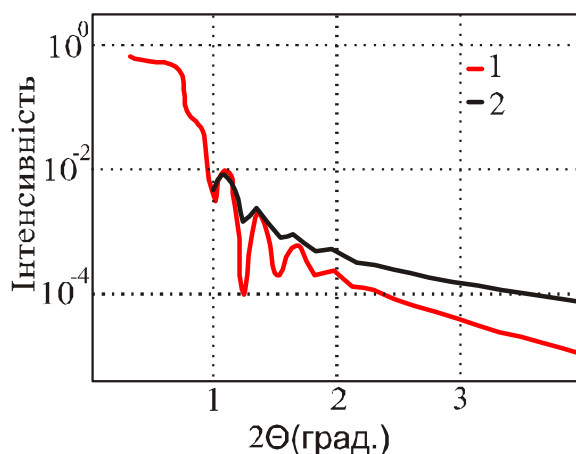


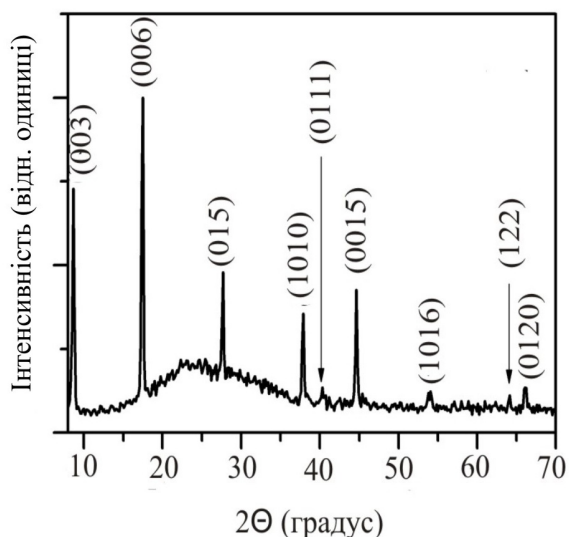
Рис. 1. Співставлення розрахункової кривої (1) до експериментальної, (2) для плівки товщиною 26 нм і шорсткістю 2 нм.

Результати і їхнє обговорення

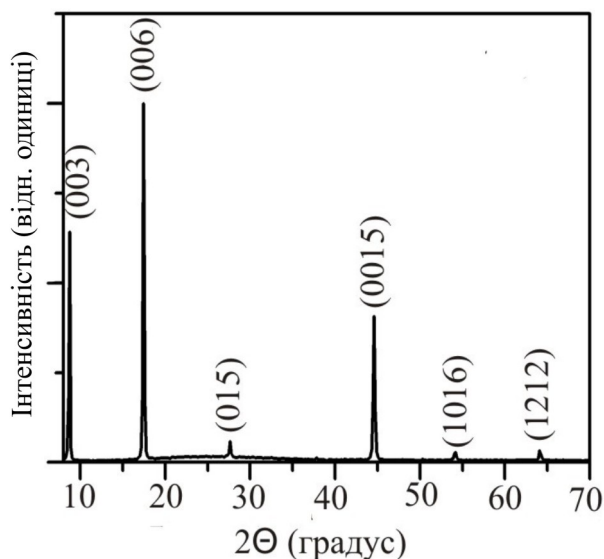
Опираючись на результати інших робіт [4-9], спочатку зробили відпал за температури $T_a \sim 570$ К, однак в умовах безмасляного вакууму це викликало часткове

випаровування плівки, про що свідчила відсутність електричної провідності, зменшення товщини плівки, порушення структури, а також значна неоднорідність, помітна навіть при візуальному дослідженні плівки. Тому в якості температури відпалу була обрана максимальна температура ($T_a = 500$ К), при якій не відбувалось помітних порушень структури плівки.

Рентгеноструктурний аналіз отриманих плівок показав підвищення ступеня досконалості структури й збільшення розмірів зерен під впливом відпалу (рис. 2).



а)



б)

Рис. 2. Дифрактограми плівок Bi_2Te_3 (60 % ат. Те), отриманих при $T_{\text{sub}} = 500$ К: без відпалу (а) і з відпалом при температурі $T_a = 500$ К протягом 1 години (б).

Для порівняння було обрано пік (0 0 6) як найінтенсивніший пік, наявним на дифрактограмах як плівок, що пройшли відпал, так й отриманих без застосування відпалу. Напівширина піка визначалася за допомогою програми NewProfile 3.4. Було встановлено,

що для плівок, отриманих із шихти стехіометричного складу, напівширина піка (0 0 6) на дифрактограмах плівок, що піддавалися відпалу, на $\sim 40\%$ менша напівширини аналогічного піка у випадку невідпалених плівок. Крім цього, на дифрактограмах відпалених плівок, отриманих із шихти стехіометричного складу, фіксується значне збільшення інтенсивностей піків (0 0 3), (0 0 6), (0 0 15), які відповідають кристалографічному напрямку (0 0 1), що може свідчити про утворення текстури в цьому напрямку.

Для встановлення впливу відпалу на основні ТЕ властивості (S , σ , μ_H й $n(p)$) були отримані залежності відповідних властивостей від температури підкладки (рис. 3 - 7) для плівок, що не піддавалися відпалу, і плівок, що пройшли відпал. Тип провідності в невідпалених і відпалених плівках збігався з типом провідності вихідних кристалів, з яких виготовлялися плівки: діркова провідність у стехіометричних кристалах й електронна в кристалах телурида вісмуту з надлишком телуру.

Таблиця 1

Значення термоелектричних параметрів невідпалених плівок і плівок, що піддавалися відпалу.

Склад вихідної шихти, ат. % Te		60		62.8	
T_{sub} , К		420	500	420	490
S , мкВ/К	до відпалу	90	147	-97	-93
	після відпалу	146	167	-175	-69
σ , Ом $^{-1}$ см $^{-1}$	до відпалу	456	357	272	387
	після відпалу	640	603	21	363
μ_H , см 2 /(В с)	до відпалу	53	71	22	49
	після відпалу	131	436	84	25
$n(p)$, 10^{19} см $^{-3}$	до відпалу	5	3	79	4
	після відпалу	3	1	2	9
P , 10^{-4} Вт/К 2 м	до відпалу	4	8	26	34
	після відпалу	14	18	6	17

Як видно з рис. 3 а, у випадку плівок, отриманих із шихти стехіометричного складу, поза залежністю від температури підкладки відпал сприяє підвищенню S , мабуть, викликаному зниженням p (рис. 6 а). Це можна пояснити поліпшенням досконалості кристалічної структури й збільшенням розмірів зерен, що призводять до зниження концентрації антиструктурних дефектів – основної причини високих концентрацій носіїв заряду в плівках Bi_2Te_3 [1]. Це припущення підтверджується результатами рентгеноструктурного аналізу й добре погоджується зі спостережуваним ростом μ_H (рис. 5 а).

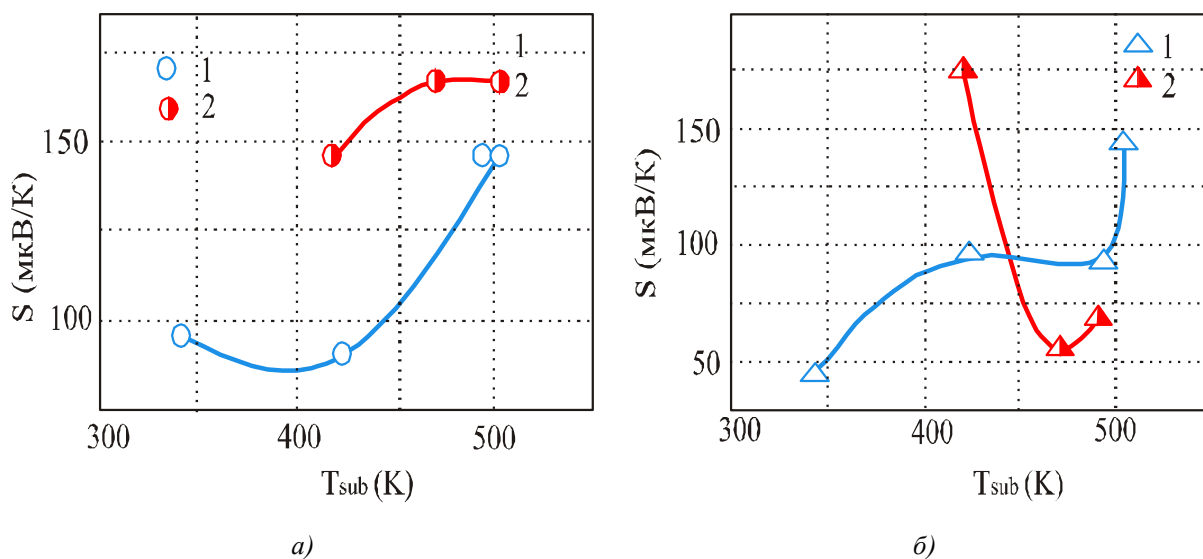


Рис. 3. Залежність коефіцієнта Зеебека S від температури підкладки T_{sub} для плівок, отриманих із шихти Bi_2Te_3 (60.0 ат. % Te) (а) і плівок, отриманих із шихти з надлишком телуру (62.8 ат. %Te) (б): 1 – плівки, виготовлені без відпалу, 2 – плівки, виготовлені із застосуванням відпалу ($T_a=500$ К протягом 1 години).

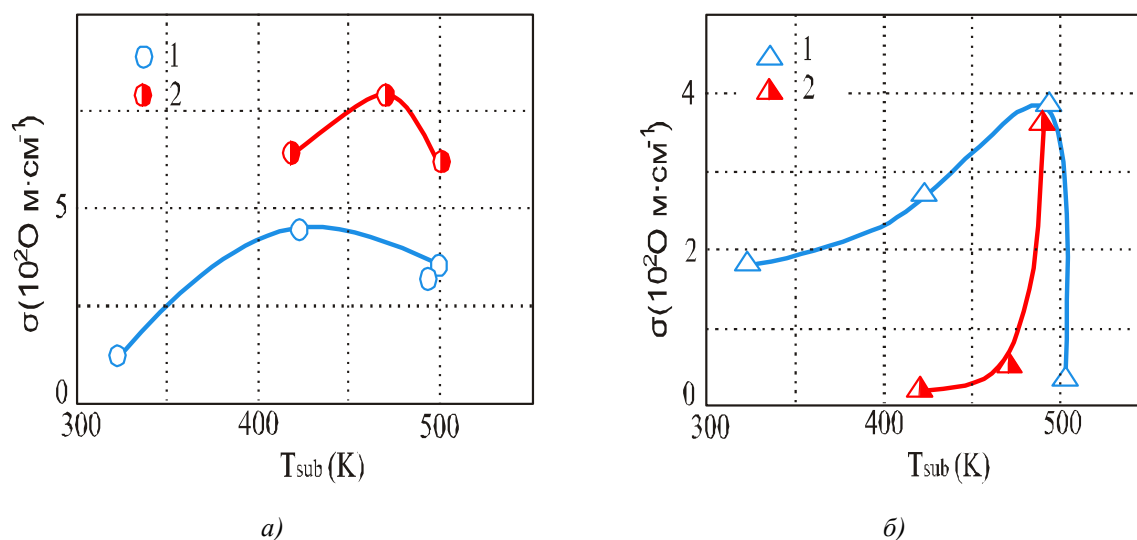


Рис. 4. Залежність електропровідності σ від температури підкладки T_{sub} для плівок, отриманих із шихти Bi_2Te_3 (60.0 ат. %Te) (а), і плівок, отриманих із шихти з надлишком телуру (62.8 ат. % Te) (б): 1 – плівки, виготовлені без застосування відпалу, 2 – плівки, виготовлені із застосуванням відпалу ($T_a = 500$ К протягом 1 години).

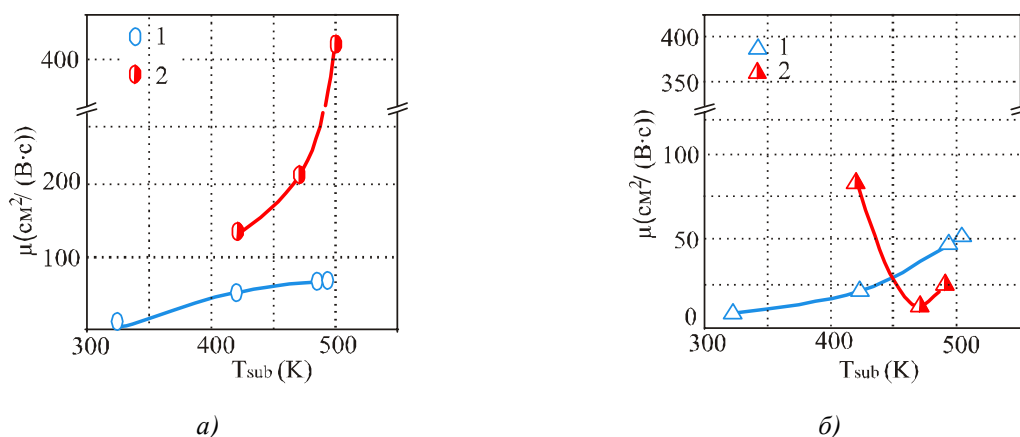


Рис. 5. Залежність рухливості носіїв заряду μ_H від температури підкладки T_{sub} для плівок, отриманих із шихти Bi_2Te_3 (60.0 ат. % Te) (а), і плівок, отриманих із шихти з надлишком телуру (62.8 ат. % Te) (б): 1 – плівки, виготовлені без застосування відпалу, 2 – плівки, виготовлені із застосуванням відпалу ($T_a = 500$ К протягом 1 години).

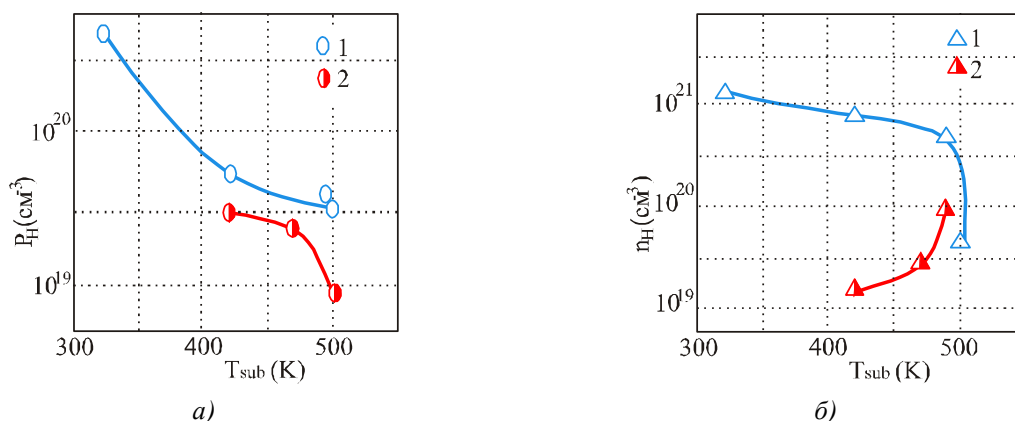


Рис. 6. Залежність концентрації основних носіїв заряду $n(p)$ від температури підкладки T_{sub} для плівок, отриманих із шихти Bi_2Te_3 (60.0 ат. % Te) (а), і плівок, отриманих із шихти з надлишком телуру (62.8 ат. % Te) (б): 1 – плівки, виготовлені без застосування відпалу, 2 – плівки, виготовлені із застосуванням відпалу ($T_a = 500$ К протягом 1 години).

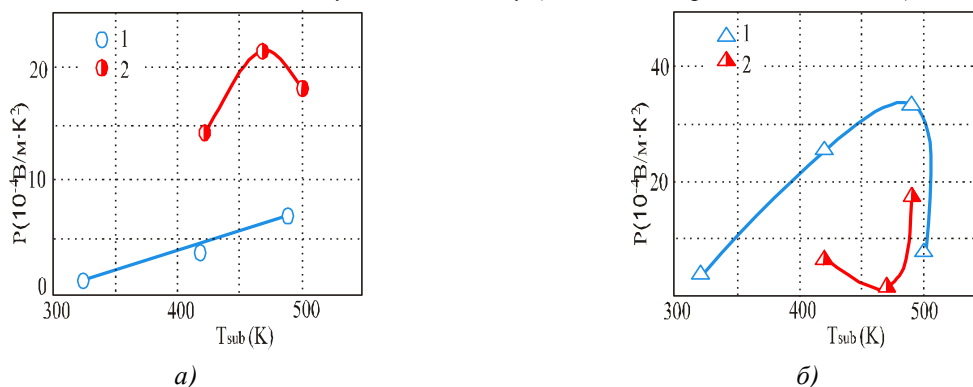


Рис. 7. Залежність термоелектричної потужності P від температури підкладки T_{sub} для плівок, отриманих із шихти Bi_2Te_3 (60.0 ат. % Te) (а), і плівок, отриманих із шихти з надлишком телуру (62.8 ат. % Te) (б): 1 – плівки, виготовлені без застосування відпалу, 2 – плівки, виготовлені із застосуванням відпалу ($T_a = 500$ К протягом 1 години).

Слід зазначити, що позитивний вплив відпалу на ТЕ властивості плівок, отриманих із шихти стехіометричного складу, спостерігається у всьому інтервалі температур підкладки, однак вплив відпалу різний за різних T_{sub} . Вплив відпалу підсилюється з підвищенням температури підкладки для всіх ТЕ й гальваномагнітних властивостей, за винятком значення S , що за $T_{sub} > 470$ К досягає своїх максимальних значень і практично не збільшується з подальшим ростом T_{sub} . Разом із цим збільшення T_{sub} вище 470 К веде до подальшого зниження концентрації дірок й, незважаючи на ріст рухливості, призводить до зниження електропровідності. Таким чином, оптимальною температурою підкладки для плівок, отриманих із шихти стехіометричного складу й відпалених, є $T_{sub} = 470$ К (рис. 7 а), а не 500 К, як у випадку плівок, вирощених без застосування відпалу [10]. При цьому ТЕ потужність відпалених плівок приблизно в 2.5 рази вища, ніж невідпалених і порівнянна з найбільш високими значеннями ТЕ потужності, отриманими в плівках, вирощених іншими методами. Так, значення ТЕ потужності, отримане в даній роботі ($P \sim 20 \cdot 10^{-4}$ Вт/К² м), практично збігається зі значенням P плівок, отриманих методом магнетронного напилювання або методом термічного випаровування із двох джерел [7, 8], але нижче, ніж для плівок, отриманих методом іонно-променевого напилювання ($P \sim 65 \cdot 10^{-4}$ Вт/К² м) [9].

Зовсім інша картина спостерігається із застосуванням відпалу для плівок, отриманих із шихти з надлишком Te . Як й у випадку плівок, отриманих із шихти стехіометричного складу, відпал призводить до поліпшення ступеня досконалості кристалічної структури й зниження концентрації дефектів кристалічних ґраток. Підтвердженням цього може служити факт збільшення рухливості електронів μ_n після застосування відпалу (рис. 5б), що свідчить про зниження розсіювання на дефектах кристалічних ґраток, а також зменшення n (рис. 6 б), що, як ми вже відзначали вище, пов'язане зі зменшенням концентрації власних дефектів [1]. Проте S відпалених плівок збільшується не більше ніж в ~ 2 рази, у той час як σ знижується майже в 20 разів (рис. 4 б), що дає в результаті істотне зниження ТЕ потужності (рис. 7 б). Можна припустити, що за оптимальної температури підкладки $T_{sub} = 490$ К невідпалені плівки перебувають у нерівноважному стані, що характеризується концентраційною неоднорідністю, високим вмістом антиструктурних дефектів і високою концентрацією носіїв заряду ($n \sim 10^{20}$ - 10^{21} см⁻³) [11], і що в цьому стані відбувається розсіювання, головним чином, електронів з низькою енергією, що створює енергетичну фільтрацію носіїв струму й відповідно зберігає високі значення S . У результаті відпалу відбуваються процеси релаксації, що призводять не тільки до зниження n і росту μ_n , але також порушують енергетичну фільтрацію, що призводить до зниження S . Таким чином, можна зробити висновок, що, хоча відпал і сприяє поліпшенню структури плівок Bi_2Te_3 , отриманих із шихти з надлишком Te , у цілому, невідпалені плівки завдяки нерівноважному стану мають вищі ТЕ параметри. Тому проводити відпал для плівок, отриманих з шихти з надлишком телуру, нераціонально.

Висновки

1. Методом термічного випаровування у вакуумі з одного джерела за різних температур підкладки ($T_{sub} = 300$ - 500 К) отримані плівки телуриду вісмуту із шихти стехіометричного складу (60 ат. % Te) і із шихти, що містить 62.8 ат. % Te , без застосування відпалу й із застосуванням відпалу за $T_{sub} = 500$ К упродовж 1 години.
2. Встановлено, що поза залежністю від складу вихідної шихти відпал сприяє поліпшенню досконалості структури, збільшенню розмірів зерна й утворенню яскраво вираженої текстури.
3. Показано, що для плівок, отриманих із шихти стехіометричного складу, відпал призводить до підвищення термоелектричної потужності P , максимальне значення якої ($P = 20 \cdot 10^{-4}$ Вт/К²м)

спостерігається за температури підкладки $T_{sub} = 470$ К й в 2.5 раза перевищує максимальне значення P у плівці, отриманій за оптимальних умов, але без застосування відпалу.

4. Встановлено, що хоча відпал сприяє поліпшенню структури плівок Bi_2Te_3 , отриманих із шихти з надлишком Te , відпалені плівки мають більш низькі значення ТЕ потужності, ніж невідпалені, що зв'язується з наявністю в останніх нерівноважного стану.
5. Результати запропонованої роботи становлять практичний інтерес, оскільки можуть бути використані для поліпшення ТЕ параметрів плівок Bi_2Te_3 , вирощених методом термічного випаровування у вакуумі з одного джерела.

Робота підтримувалася Державним фондом фундаментальних досліджень України (грант # UU 42/006 2011).

Література

1. Голдсמיד Г. Применение термоэлектричества / Г. Голдсמיד // (Физматлит, Москва, 1963), С. 320.
2. Rowe D.M., CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press (Boca Raton, London, New York, Washington, 1995), P. 701.
3. Fleurial J.P., Gailliard L., Triboulet R., Scherrer H., Scherrer S. Thermal properties of high quality single crystals of bismuth telluride – Part I: Experimental characterization. J. Phys. Chem. Solids, V. 49, N. 10, P. 1237-1247 (1988).
4. Huang H., Luan W.-L., Tu Sh-T. Influence of annealing on thermoelectric properties of bismuth telluride films grown via radio frequency magnetron sputtering. Thin Solid Films, V.517, №13, P 3731–3734 (2009).
5. Taylor A., Mortensen C., Roster R., Nguyen N., Jonson D. C. Vapor Annealing as a Post-Processing Technique to Control Carrier Concentrations of Bi_2Te_3 Thin Films. J. Electron. Mater., V.39, №9, P 1981–1986 (2010).
6. Zheng Z.-H., Fan P., Lang G.-X., Zhang D.-P., Cai X.-M., Chen T.-B. Annealing temperature influence on electrical properties of ion beam sputtered Bi_2Te_3 thin films. J. Phys. Chem. Solids, V. 71, P. 1713–1716 (2010)
7. Jeon S., Oh M., Jeon H., Hyun S., Lee H. Effects of post-annealing on thermoelectric properties of bismuth-tellurium thin films deposited by co-sputtering. Microelectronic Engineering, V. 88, № 5, P. 541–544 (2011).
8. Zou H., Rowe D.M., Williams S.G.K. Peltier effect in a co-evaporated $Sb_2Te_3(P)$ - $Bi_2Te_3(N)$ thin film thermocouple. J. Appl. Phys, V. 408, P. 270-274 (2002).
9. Zheng Z. H., Fan P., Chen T. B., Cai Z. X., Lui P. J, Zhang D. P., Cai X. M. Optimization in fabricating bismuth telluride thin films by ion beam sputtering deposition. Thin Solid Films, V. 520.– P. 5245–5248 (2012).
10. Budnik A. V., Rogacheva E. I., Pinegin V. I., Sipatov A. Yu., Fedorov A. G. Effect of Initial Bulk Material Composition on Thermoelectric Properties of Bi_2Te_3 Thin Films. J Electron. Mater. (2013) doi: 10.1007/s11664-012-2439-1
11. Получение и некоторые свойства пленок твердых растворов системы $Bi_2Te_{3-x}Se_x$. / З.М. Дашевський, Т.М. Ерусалимская, Я.А. Каллер [и др.] // Изв. АН СССР. Неорган. Материалы, Т. 13, №6, С. 963 -965 (1977).

Надійшла до редакції 27.05.2013



Морозова Н.В.

Морозова Н.В., Щеніков В.В.

Інститут фізики металів Уральського відділення
Російської академії наук,
вул. Софії Ковалевської, 18, Єкатеринбург, 620990,
Росія



Щеніков В.В.

ТЕРМОЕРС РІДКОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ У ШИРОКОМУ ДІАПАЗОНІ ТИСКІВ

Показано результати досліджень термоелектричних властивостей рідкоземельних металів з прикладанням високого тиску до 20 ГПа за кімнатної температури. Експериментально підтверджено, що при високому тиску поведіння термоЕРС лантановідів відповідає загальній тенденції за рахунок електронного $s \rightarrow d$ переносу. Виявлено, що поведіння термоЕРС двовалентного європія й іттербія з прикладанням тиску відрізняється від загальної закономірності. Обговорюється можливий вплив на поведінку термоЕРС європія й іттербія зміни валентності, а також заповнення s -, p -, d -електронних станів під тиском.

Ключові слова: термоЕРС, високий тиск, рідкоземельні метали.

The results of investigations of thermoelectric properties of rare-earth metals under high pressure application up to 20 GPa at room temperature are reported/ This study has experimentally confirmed that a high-pressure behavior of thermoelectric power of lanthanide metals follows a general trend due to the electron $s \rightarrow d$ transfer. A distinctive behavior of thermopower of divalent europium and ytterbium has been found under pressure application. Possible influence of valence change as well as the variation of the occupancy of s -, p -, d - electronic states under pressure on the behavior of the thermoelectric power of europium and ytterbium is discussed.

Key words: thermopower, high pressure, rare-earth metals.

Вступ

Термоелектричний ефект (ефект Зеебека, S) є дуже ефективним інструментом для дослідження модифікування електронної структури матеріалів зі зміною температури (T) [1,2] або тиску (P) [3]. Дані $S(P)$ дають можливість вивчати фазові переходи, а також термоелектричні властивості фаз високого тиску. Вивчення $S(P)$ для групи рідкоземельних металів робить можливим виявити внесок f - і d - станів в електронну структуру поблизу рівня Фермі в широкому діапазоні тисків.

Область застосування рідкоземельних металів надзвичайно широка – від каталізаторів крекінгу нафти й пігментів для скла й кераміки до мініатюрних ядерних батарей, надпровідників і мініатюрних магнітів, так що знання їхніх електронних властивостей в умовах прикладання навантаження є немаловажним для технології.

До рідкоземельних металів належать п'ятнадцять лантановідів, а також ітрій і скандій. Під високим тиском більшість рідкоземельних металів зазнають певної послідовності фазових перетворень: ГПУ (Sm -тип \rightarrow подвійна ГПУ \rightarrow ГЦК \rightarrow перекручена ГЦК [4-6]. Ця тенденція

виконується для більшості рідкоземельних металів (*Sc, Y, La, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm* й *Lu*). Разом з тим деякі з них (*Ce, Eu, and Yb*) демонструють дуже незвичайне поведіння.

Мета пропонованої роботи – дослідження термоЕРС низки рідкоземельних металів під високим тиском до 20 ГПа. Представлено результати досліджень термоелектричних властивостей типових лантанодів (*Gd, Tb, Dy*), які впливають з загальноприйнятої послідовності структурних перетворень, а також лантану (*La*), європія (*Eu*) іттербію (*Yb*), що демонструють специфічне поведіння під тиском. В останніх металів також особливі електронні конфігурації: у тривалентного *La* порожня *f*-зона, а у двовалентних *Eu* й *Yb* відповідно, *4f* електронні оболонки наполовину заповнені й повністю заповнені.

Методика експерименту

Експерименти здійснювалися на чистих зразках полікристалічних рідкоземельних металів. Чистота зразків була така: *Sc* (99.9%), *Y* (99.9%), *La* (99.9%), *Ce* (99.84%), *Pr* (99.81%), *Nd* (99.65%), *Sm* (99.77%), *Eu* (99.89%), *Gd* (99.91%), *Tb* (99.79%), *Dy* (99.85%), *Ho* (99.90%), *Er* (99.91%), та *Yb* (99.85%). Вимірювання проводилися на дископодібних зразках ~ 200 мкм у діаметрі й ~ 30 мкм у товщині, вирізаних з об'ємних зливків. Кілька зразків кожного елемента були виміряні в тих самих умовах для перевірки відтворюваності даних [7].

Виміри $S(P)$ проводилися з використанням автоматизованої установки з камерою високого тиску із синтетичними алмазними ковадлами [3]. Зразок завантажували в контейнер з літографічного каменю (м'який мінерал на основі $CaCO_3$), який використовувався як прокладка й середовище, що передає тиск. Відношення товщини контейнера (h) до діаметра верхньої частини алмазного ковадла $d=600 \mu m$ $h/d < 0.055$ забезпечує створення квазігідростатичного тиску [3,8,9]. Автоматизовані вимірювання дають можливим одержати високу якість даних змін термоелектричних властивостей під тиском. Було отримано узгодження між значеннями S за нормального тиску [2] й S , вимірюваними на установці високого тиску за $P \approx 0$ ГПа. Подробиці експерименту за високого тиску описані в попередніх працях [3, 7-9].

Результати

Низка отриманих даних показана на рис. 1. Таблиці 1 й 2 підсумовують структурні й термоелектричні дані досліджених рідкоземельних металів.

Таблиця 1.

Структурні й термоелектричні властивості обраних рідкоземельних металів у діапазоні тисків, нижчих 20 ГПа

Елемент	Z	Електронна конфігурація	Структура за атмосферного тиску	Тиск фазових переходів (ГПа) з літератури [4, 10-40]:					
				Sm-тип	Подвійна ГПУ	ГЦК	Перекручена ГЦК	ГПУ	ОЦК
La	57	$4f^0(5d6s)^3$	Подвійна ГПУ	-	-	2-3	5.3-7	-	-
Eu	63	$4f^7(5d6s)^2$	ОЦК	-	-	-	-	12-14	-
Gd	64	$4f^7(5d6s)^3$	ГПУ	1-3.5	6.5-10	-	-	-	-
Tb	65	$4f^9(5d6s)^3$	ГПУ	3-5	12-16	-	-	-	-
Dy	66	$4f^{10}(5d6s)^3$	ГПУ	5-7.5	15-19	-	-	-	-
Yb	70	$4f^{14}(5d6s)^3$	ГЦК	-	-	-	-	-	3.5-4.5

За нормального тиску гадоліній, тербій і диспрозій кристалізуються в ГПУ структурі. Вони показують стандартну послідовність фазових переходів: ГПУ→Sm-тип →подвійна ГПУ (табл. 1). Для гадолінія фазові переходи відбуваються за 1-3.5 й 6.5-10 ГПа відповідно [4, 10-16] (табл. 1). Для тербію ті ж фазові переходи відбуваються за більш високих тисків 3-5 й 12-16 ГПа [4,10-12,17,18] (табл. 1). А в диспрозії тиски аналогічних переходів зміщені до більш високих величин відповідно 5-7.5 й 15-19 ГПа [4,10,12,19-21] (табл. 1). За кімнатної температури в *Gd* також відбувається феромагнітний перехід близько 3.5-5 ГПа [12,22]. Як відомо, величини термоЕРС при кімнатних умовах приблизно (- (0.7(2) мкВ/К, (- (0.9(1.4) мкВ/К і (- (0.55(2) мкВ/К для *Gd*, *Tb* й *Dy* відповідно [2,41] (табл. 2). Ці значення добре погоджуються з нашими експериментальними даними (рис. 1,2). Особливості, виявлені на залежності термоЕРС від тиску, були віднесені до зазначених вище структурних переходів. У гадолінії, тербії й диспрозії ефект Зеєбека за тиску демонструє однотипну поведінку: монотонний ріст від невеликих негативних значень, -(1(2) мкВ/К до величин +(8-10) мВ/К вище 5 ГПа (рис. 1,2).

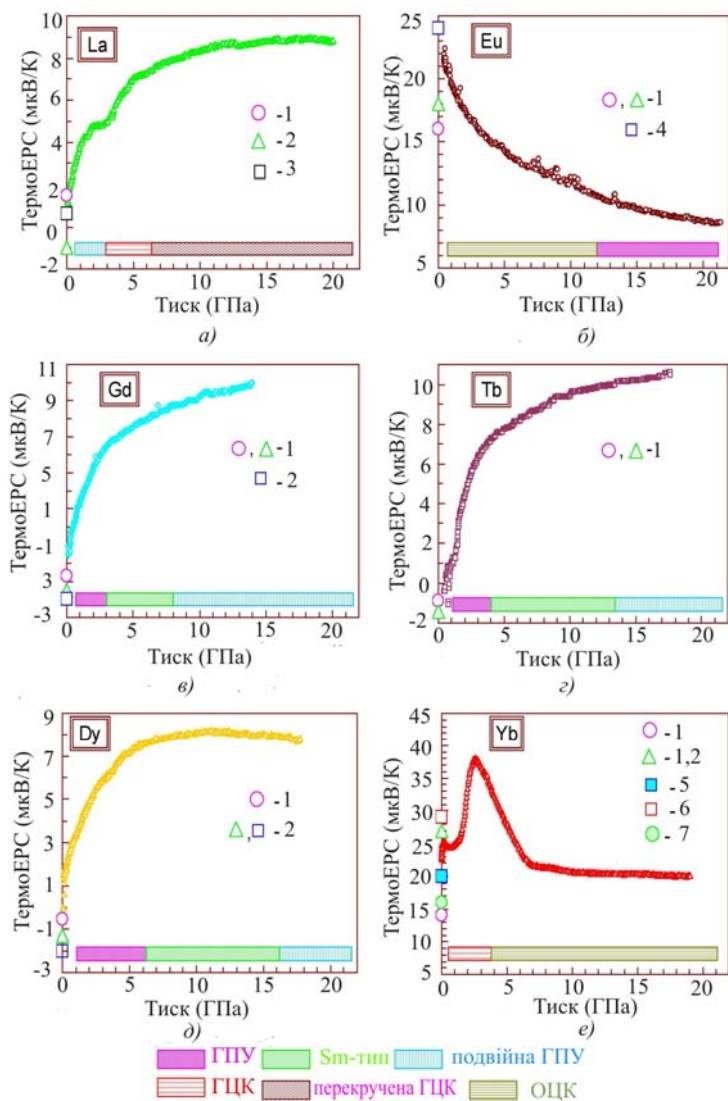


Рис. 1. Залежності термоЕРС від тиску для обраних лантаноїдів: (а) лантан, (б) європій, (в) гадоліній, (г) тербій, (д) диспрозій й (е) ітербій. Заитрихованими прямокутниками схематично показані області стійкості різних фаз, наведених у таблиці 1. Точки 1-7 за атмосферного тиску - дані, узяті з літератури: 1-[2], 2-[41], 3-[42], 4-[43], 5-[39], 6-[44], і 7-[40]. Дані для *Gd*, *Tb* й *Dy* узяті із джерела 7.

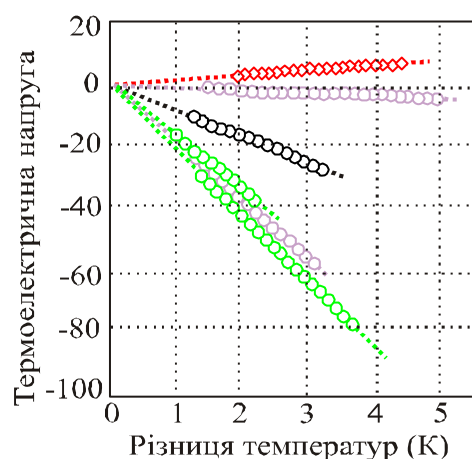


Рис. 2. Приклади залежностей термоелектричного сигналу U від прикладеної різниці температур ΔT між краями зразка. Значення термоЕРС S відповідають лінійному коефіцієнту між термоелектричною напругою (U) і різницею температур (ΔT): $S = -U / \Delta T$.

Gd : $P \sim 0$ ГПа, $S \sim +1.6$ мкВ/К.

La : $P \sim 0$ ГПа, $S \sim +0.9$ мкВ/К. Eu : $P \sim 20$ ГПа, $S \sim +8.5$ мкВ/К.

Yb : $P \sim 0$ ГПа, $S \sim +17.1$ мкВ/К. Eu : $P \sim 20$ ГПа, $S \sim +18.9$ мкВ/К.

Yb : $P \sim 0$ ГПа, $S \sim +21.2$ мкВ/К

Таблиця 2

Термоелектричні властивості обраних рідкоземельних металів у діапазоні тисків нижче 20 ГПа

Елемент	ТермоЕРС (мкВ/К)	
	При атмосферному тиску	При 16-20 ГПа
La	$+1.5^a, -1^b, +0.6^b$	+8.9
Eu	$+16^a, +18^a, +24^m$	+8.5
Gd	$-0.7^a, -1.5^a, -2^b$	+(9.5÷10)
Tb	$-0.9^a, -1.4^a, -1.2^b$	+(10÷10.5)
Dy	$-0.55^a, -1.3^b, -2^b$	+8
Yb	$+14^a, +27^{a,b}, +20^d, +29^e, +16^z$	+20

^a - [2], ^b - [41], ^c - [42], ^m - [43], ^d - [39], ^e - [44], ^z - [40]

Електронна конфігурація лантану - $4f^6(5d6s)^3$, за кімнатних умов він кристалізується в подвійній ГПУ структурі (просторова група $P6_3/mmc$). La зазнає послідовність фазових перетворень: подвійна ГПУ \rightarrow ГЦК \rightarrow перевернута ГЦК, відповідно, при 2-3 ГПа й 5.3-7 ГПа [4,10,23-26]. Значення термоЕРС за атмосферного тиску певні в наших експериментах $S \cong (-1 \pm 1.7)$ мкВ/К (рис. 1(a) та 2), добре погоджуються з літературними даними [2,41,42]. Поведінка термоЕРС під тиском для La нагадує поведінку більшості лантаноїдів [7], Sc й Y [45]. Але на залежності $S(P)$ для La можна побачити виражену сходинку поблизу 3 ГПа, імовірно, пов'язану з фазовим переходом подвійна ГПУ \rightarrow ГЦК [4,10,23-26]. Плавний вигин на кривій термоЕРС поблизу 5.5-6 ГПа (рис. 1(a)) може бути зв'язаний зі структурним переходом у перевернуту ГЦК фазу [4,10,23-26].

Європій – двовалентний метал, що має $4f^7(5d6s)^2$ електронну конфігурацію; за кімнатних умов він має ОЦК ґратку (просторова група $Im\bar{3}m$). Eu переходить у ГПУ фазу з тиском 12-14.5 ГПа за кімнатної температури [4,10, 27-32]. У попередніх дослідженнях було показано, що Eu переходить із ГПУ структури в нову фазу Eu -III за 18 ГПа [4,10,30,32]. Однак в останніх

дослідженнях методом рентгенівської дифракції показано, що невиразний перехід вище 18 ГПа відбувається в суміш фаз ГПУ й моноклінної із просторовою групою $C2/c$ [29]. У роботах [28,30] показано, що ця фаза Eu -III складається із ГПУ- Eu , а також ромбоєдричної фази (можливо, гідрид EuH_x), атомний об'єм якої свідчить про те, що це домішка [28,30]. За атмосферного тиску значення термоЕРС Eu перебувають у діапазоні $S \sim (+17,+23)$ мкВ/К (рис. 1(б) і 2), що близько до раніше отриманих значень [2,43]. Ефект Зеебека зменшується з тиском і досягає $S \sim +(8\div 9)$ мкВ/К близько 22 ГПа (рис. 1(б) і 2). Залежність термоЕРС від тиску для цього елемента (рис. 1(б)) цілком протилежна аналогічним залежностям для більшості лантанодів [7].

Ітербій – двовалентний напівметал, що має $4f^{14}(5d6s)^2$ електронну конфігурацію. Yb має ГЦК гратку (β -фаза) просторової групи $Fm\bar{3}m$ за кімнатної і підвищеної температур [10,46-47]. Зі збільшенням тиску він зазнає ГЦК→ОЦК фазовий перехід при 3.5-4.5 ГПа [4,10, 33-40]. Близько 2 ГПа Yb демонструє електронний перехід напівметал-напівпровідник [39,48-52]. Великий пік на кривій термоЕРС поблизу 2.6 ГПа (рис. 1(е)), імовірно, пов'язаний із цим електронним переходом [39,48-52]. Вважається, що Yb металізується під тиском з переходом в ОЦК гратку [10,35,36]. Значення термоЕРС за нормальних умов становили $S \sim +(20\div 25)$ мкВ/К (рис. 1(е) і 2), що близько до раніше опублікованих значень [2,39-41,44].

Обговорення

У попередньому дослідженні [7] спостерігали загальну поведінку термоЕРС під тиском лантанодів, які зазнають загальноприйнятої послідовності структурних перетворень [4]. Для Sc , Y й La , а також для більшості лантанодів [7] прикладання тиску призводить до підвищення ефекту Зеебека до відносно високих позитивних значень $S \sim 10$ мкВ/К при ~ 3 -10 ГПа (не показано на рис. 1). Двовалентні елементи Eu й Yb не слідує звичайно спостережуваній послідовності структурних перетворень для лантанодів і також показують зміну термоелектричних властивостей під тиском, відмінну від вищезгаданої тенденції (рис.1). Обидва метали мають набагато вищі початкові значення $S \sim + 25$ мкВ/К, які сильно зменшуються під тиском в ОЦК кристалічній структурі (для Yb вище ~ 3 ГПа).

Під високим тиском заселеність s -електронів у цілому зменшується, а d -електронів збільшується за рахунок $s \rightarrow d$ електронного переходу [4-6]. Для опису поведінки термоЕРС повинен бути використаний вираз, що враховує внески s - і d -зон [53]

$$S_d^s = -\frac{\pi^2 k^2 T}{3|e|} \left(\frac{3}{2\varepsilon} - \frac{1}{N_d(\varepsilon)} \frac{dN_d(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_F}, \quad (1)$$

де S_d^s – дифузійна термоЕРС, k – постійна Больцмана, T – абсолютна температура, e – заряд електрона, ε – енергія електронів, N_d – густина станів в d -зоні й ε_F – енергія Фермі. У зв'язку з високою концентрацією носіїв зарядів у металах перший доданок у рівнянні 1 звичайно дає внесок у значення термоЕРС порядку ~ 1 мкВ/К. Таким чином, більш високі (позитивні) значення термоЕРС не можуть бути пояснені першим членом, а швидше за все вони можуть бути зв'язані із другим членом у виразі 1. Схожа поведінка термоелектричних властивостей Gd , Tb , Du й La за стиску справді може виникати через посилення розсіювання s – електронів носіями d – зони (другий член у рівнянні 1). Більшість лантанодів (за винятком Sc , Eu й Yb)

демонструють поведіння термоЕРС під тиском аналогічне La [7]. Внесок f -зони в значення S здається, не дуже істотним у вигляді подібності залежностей $S(P)$ для низки рідкоземельних металів [53]. Другий доданок у рівнянні 1 дає позитивний внесок в S для майже порожньої d -зони [53], що добре погоджується з нашими експериментами (рис. 1,2).

Аномальне поведіння термоЕРС Eu й Yb під тиском може бути пов'язане з декількома причинами. По-перше, може бути часткова делокалізація f -електронів і відповідне збільшення валентності від 2 до 3. Другою причиною може бути зміна заповнення s -, p -, і d -електронних зон, зокрема заповнення майже порожніх d -зон. Вважають, що своєрідні електронні властивості Yb під тиском визначаються частковою делокалізацією f -електронів [4-6,14]. За більш високих тисків вузькі f -зони перекриваються і їх міжатомні взаємодії збільшуються, що в підсумку приводить до f -делокалізації [14]. Фазовий перехід в Yb із ГЦК в ОЦК відбувається приблизно, коли $4f$ електрони починають делокалізуватися, змінюючи валентність Yb з $2+$ до $3+$ [39].

Експериментальне дослідження спектроскопії краю рентгенівського поглинання (XANES) L_3 Європія під тиском до 34 ГПа [54], дослідження ^{151}Eu месабурівської спектроскопії до 14 ГПа за 44 К [55] і синхротронного месабурівського експерименту за нормальній температурі [56] показали, що валентність Eu різко зростає під тиском, досягаючи значення ~ 2.5 за 10-12 ГПа. Останні XANES експерименти, магнітний круговий дихроїзм рентгенівських променів й експерименти синхротронної месабурівської спектроскопії показали, що метал Eu залишається майже двовалентним до найвищого тиску (87 ГПа) зі збереженням магнітного порядку принаймні до 50 ГПа [57]. Аналіз, заснований на розрахунках з перших принципів, показує, що виникаючі під тиском зміни в спектрах XANES за 10-20 ГПа, які раніше були інтерпретовані як помітна зміна валентності Eu , походять від значних змін в електронній і кристалічній структурі із фазовим переходом ОЦК \rightarrow ГПУ. Однак це збільшення може виходити від викликаних тиском змін у властивостях s -, p -, і d -електронів, а не бути пов'язаним з істотною зміною в електронній заселеності $4f$ – рівня. Таким чином, імовірно, метал Eu залишається двовалентним або майже двовалентним до 87 ГПа [57]. Використовуючи другий підхід зміни заселеності s -, p -, d – електронних станів, можна пояснити сильне зменшення S в Eu із ростом тиску значним збільшенням щільності s -електронних станів (і, отже, концентрації електронів) або заповненням порожньої d -зони; при певній заселеності d – зони другий член у рівнянні 1 справді зменшується [53].

Висновок

Вимірювання термоЕРС рідкоземельних металів у широкому діапазоні тисків показали подібність поведіння $S(P)$ для більшості елементів ряду (за винятком Ce , Eu й Yb), що відповідає подібності послідовності структурних перетворень у цих металах під тиском. Для двовалентних Yb й Eu обернена залежність S (зменшення) від тиску в ОЦК фазі порівняно з іншими рідкоземельними металами може бути пов'язана з декількома причинами – частковою делокалізацією f -станів (швидше за все це відбувається в Yb) [4-6,14,39] і зміною заселеності s -, p -, d – електронних зон [57]. Другий доданок у рівнянні 1 дійсно має різкий максимум за певного положення рівня Фермі [53], що може привести до зниження S з підвищенням тиску. Другий підхід дає можливість також пояснити високі значення S (+ 25 мкВ/К для Yb й Eu порівняно з іншими рідкоземельними металами).

Подяка. Робота виконана за фінансової підтримки Програми РАН (проект № 01.2.006 13394), Уро РАН у рамках програми "речовина при високих густинах енергії" Президії РАН (проект 12-П-2-1004) і Міністерства освіти й науки Росії (контракт 14.518.11.7020).

Література

1. Vedernikov M.V., The thermoelectric powers of transition metals at high temperature, *Advances in Physics*, 18:74, 1969, 337-370, 1969.
2. Vedernikov I.V., Burkov A.T., Dvinitkin V.G., Moreva N.I., The Thermoelectric power, electrical resistivity and Hall constant of rare earth temperature range 80-1000K, *Journal of the Less-Common Metals* 52, 1977, 221 - 245.
3. Shchennikov V.V., Ovsyannikov S.V., Manakov A.Y., Measurement of Seebeck effect (thermoelectric power) at high pressure up to 40 GPa, *J. Phys. Chem. Solids* 71(8), 2010, 1168- 1174.
4. Holzapfel W. B., Physics of solids under strong compression, *Rep. Prog. Phys.* 59, 1996, 29-90.
5. Johansson B., Rosengren A., Generalized phase diagram for the rare-earth elements: Calculations and correlations of bulk properties, *Phys. Rev. B* 11(3), 1975, 2836-2857.
6. Duthie J.C., Pettifor D.G., Correlation between d-Band Occupancy and Crystal Structure in the Rare Earths, *Phys. Rev. Lett.* 38 (10), 1977 564-567.
7. Shchennikov V.V., Morozova N.V., Ovsyannikov S.V., Similar behavior of thermoelectric properties of lanthanides under strong compression up to 20 GPa, *J. Appl. Phys.* 111, 2012, 112624.
8. Ovsyannikov S.V., Shchennikov V.V., Misiuk A., Komarovskiy I. A., Electronic properties and phase transitions in Si, ZnSe, and GaAs under pressure cycling up to 20-30 GPa in a high-pressure cell, *Physica Status Solidi B*, 246(3), 2009, 604-611.
9. Ovsyannikov S.V., Shchennikov V.V., High-Pressure Routes in the Thermoelectricity or How One Can Improve a Performance of Thermoelectrics, *Chem. Mater.* 22, 2010, 635-647.
10. Tonkov E.Yu., Ponyatovsky E.G., Phase Transformations of Elements under High Pressure, Washington, CRC Press, 2004, 377.
11. Mito M., Matsumoto K., Komorida Y., Deguchi H., Takagi S., Tajiri T., Iwamoto T., Kawae T., Tokita M., Takeda K., Volume shrinkage dependence of ferromagnetic moment in lanthanide ferromagnets gadolinium, terbium, dysprosium, and holmium, *J. Phys. Chem. Solids* 70, 2009, 1290-1296.
12. McWhan D.B., Stevens A.L., Effect of pressure on the magnetic properties and crystal structure of Gd, Tb, Dy, and Ho, *Phys. Rev.* 139, 1965, A682-A689.
13. Nakaue A., Studies in the pressure-temperature phase diagram of Nd, Sm, Gd and Dy, *J. Less-Common Met.* 60, 1978, 47-58.
14. Olijnyk H., Lattice vibrations and electronic transitions in the rare-earth metals: yttrium, gadolinium and lutetium, *J. Phys.: Condens. Matter* 17, 2005, 43-52.
15. Akella J., Smith G.S., Jephcoat A.P., High-Pressure phase transition studies in gadolinium to 106 GPa, *J. Phys. Chem. Solids* 49, 1988, 573-576.
16. Grosshans W.A., Holzapfel W.B., Atomic volumes of rare-earth metals under pressures to 40 GPa and above, *Phys. Rev. B* 45(10), 1992, 5171-5178.
17. Cunningham N.C., Qiu W., Hope K.M., Liermann H.-P., Vohra Y.K., Symmetry lowering under high pressure: Structural evidence for f-shell delocalization in heavy rare earth metal terbium, *Phys. Rev. B* 76, 2007, 212101.
18. Olsen J.S., Steenstrup S., Gerward L., High pressure phases of terbium: possibility of a thcp phase, *Phys. Lett. A* 109, 1985, 235-237.

19. Jamieson J.C., X-ray Diffraction Studies on Dysprosium at High Pressures, *Science* 145, 1964, 572-574.
20. Shen Y.R., Kumar R.S., Cornelius A.L., Nicol M.F., High-pressure structural studies of dysprosium using angle-dispersive x-ray diffraction, *Phys. Rev. B* 75, 2007, 064109.
21. Patterson J.R., Saw C.K., Akella J., Static High-Pressure Structural Studies on Dy to 119 GPa, *J. Appl. Phys.* 95, 2004, 5443-5446.
22. Tateiwa N., Nakagawa A., Iwamoto T., Kawae T., Hidaka M., Takeda K., Mito M., Electrical resistance measurement on a ferromagnetic element Gadolinium under high pressure, *J. Magn. Magn. Mater.* 272-276, 2004, 34-35.
23. Porsch F., Holzapfel W.B., Novel Reentrant High Pressure Phase Transition in Lanthanum, *Phys. Rev. Lett.* 70(26), 1993, 4087-4089.
24. Bohn H., Eichler A., Specific heat of d-hcp and fcc lanthanum under high pressure, *Z. Phys. B - Condensed Matter* 83, 1991, 105-111.
25. Gao G.Y., Niu Y.L., Cui T., Zhang L.J., Li Y., Xie Y., He Z., Ma Y.M., Zou G.T., Superconductivity and lattice instability in face-centered cubic lanthanum under high pressure, *J. Phys.: Condens. Matter* 19, 2007, 425234.
26. Goncharova V.A., Il'ina G.G., Anomalies in the elastic properties of polycrystalline lanthanum at phase transitions under pressure, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 86, 1984, 1708-1714.
27. Husband R.J., Loa I., Stinton G.W., Evans S.R., Ackland G.J., McMahon M.I., Europium-IV: An Incommensurately Modulated Crystal Structure in the Lanthanides, *Phys. Rev. Lett.* 109, 2012, 095503.
28. Husband R.J., Loa I., Stinton G.W., Evans S.R., Ackland G.J., McMahon M.I., The Structure of Eu-III, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 377, 2012, 012030.
29. Bi W., Meng Y., Kumar R.S., Cornelius A.L., Tipton W.W., Hennig R.G., Zhang Y., Chen C., Schilling J. S., Pressure-induced structural transitions in europium to 92 GPa, *Phys. Rev. B* 83, 2011, 104106.
30. Husband R.J., Loa I., Stinton G.W., Ackland G.J., McMahon M.I., Phase transitions in europium at high pressures, *High Pressure Research*, 33(1), 2013, 158-164.
31. Grosshans W.A., Holzapfel W.B., X-ray Studies on europium and ytterbium up to 40 GPa, *J. Magn. Magn. Mater.*, 47&48, 1985, 295-296.
32. Takemura K., Syassen K., Pressure-volume relations and polymorphism of europium and ytterbium to 30 GPa, *J. Phys. F: Met. Phys.* 15, 1985, 543-559.
33. Gust W.H., Royce E.B., New Electronic interactions in rare-earth metals at high pressure, *Phys. Rev. B* 8(8), 1973, 3595.
34. Min B.I., Jansen H.J.F., Oguchi T., Freeman A.J., Electronic and structural properties of rare earth metals at normal and high pressures: Eu and Yb, *J. Magn. Magn. Mater.*, 59, 1986, 277-286.
35. Mutlu R.H., Calculated high-pressure-induced electronic and structural phase transitions in Sr and Yb up to 50 kbar, *Phys. Rev. B* 54, 1996, 16321-16324.
36. McWhan D.B., Rice T.M., Schmidt P.H., Metal-Semiconductor Transition in Ytterbium and Strontium at High Pressure, *Phys. Rev.* 177, 1969, 1063-1071.
37. Chesnut G.N., Vohra Y.K., Structural and Electronic Transitions in Ytterbium Metal to 202 GPa, *Phys. Rev. Lett.* 82, 1999, 1712-1715.
38. Zhao Y.C., Porsch F., Holzapfel W.B., Irregularities of ytterbium under high pressure, *Phys. Rev. B* 49, 1994, 815-817.
39. Shekar N.V.C., Meng J.F., Polvani D.A., Badding J.V., Thermoelectric power of nickel and ytterbium at high pressure: a comparative study, *Solid State Communications.* 116, 2000, 443-445.
40. Saburov A.O., Stepanov N.N., Shvetsov A.P., Thermoelectric power of Yb under hydrostatic pressures up to 11 GPa, *Solid State Physics* 32(8), 1990, 2497-2500.

41. Born H.J., Legvold S., Spedding F.H., Low-temperature thermoelectric power of the rare-earth metals, *J. Appl. Phys.* 32, 1961, 2543-2549.
42. Vijakumar V., Investigation of pressure induced electronic transitions in Lanthanum, Uranium and Thorium, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 46(1), 1985, 17-20.
43. Meaden G.T., Sze N.H., Thermoelectric Power of Annealed and Strained Europium Metal Between 10 and 300°K, *Journal of Low Temperature Physics*, 1(6), 1969, 568-576.
44. Angadi M.A., Ashrit P.V., Thermoelectric effect in ytterbium and samarium films, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1981, 14, L125-8.
45. Shchennikov V.V., Morozova N.V., Ovsyannikov S.V., Thermoelectric properties of rare-earth elements at high pressures, Program and Book of Abstracts of of 50th European High Pressure Research Group Meeting, Thessaloniki, Greece, 2012, p. 157.
46. Bucher E., Schmidt P.H., Jayaraman A., Andres K., Maita J.P., Nassau K., Dernier P.D., New First-Order Phase Transition in High-Purity Ytterbium Metal, *Phys. Rev. B* 2(10), 1970, 3911-3917.
47. Hall H.T., Barnett J.D., Merrill L., Ytterbium: Transition at High Pressure from Face-Centered Cubic to Body-Centered Cubic Structure, Reprinted from *Science* 139(3550), 1963, 111-112.
48. Spendeler L., Jaccard D., Sierro J., High pressure transport properties of pure ytterbium in the metallic bcc phase, *Physics Letters A* 177, 1993 375-378.
49. Ramesh. T.G., Shubha V., Ramaseshan S., Phase transitions in ytterbium under pressure, *J. Phys. F: Metal Phys.*, 7(6), 1977, 981-990.
50. Katzman H., Mydosh J.A., High-Pressure Resistance-Temperature Behavior of bcc-Ytterbium, *Z. Physik* 256, 1972, 380- 386.
51. Hurd C.M., Alderson J.E.A., Another indicated phase transformation in ytterbium, *Solid State Communications* 12, 1973, 375-377.
52. Beaudry B.J., Gschneidner K.A. Jr., Concerning another indicated phase transition in ytterbium, *Solid State Communications* 15, 1974, 791-793.
53. Blatt F.J., Schroeder P.A., Foiles C.L., Greig D., *Thermoelectric Power of Metals*, New York Plenum, 1979, 264.
54. Rohler J., The valence of Eu under high pressure, *Physica*, 144B, 1986, 27-31.
55. Taylor R.D., Farrell J.N., Mossbauer effect of europium metal under pressure, *J. Appl. Phys.* 61, 1987, 3669.
56. Wortmann G., Ponkratza U., Bielemeiera B., Rupprecht K., Phonon density-of-states in bcc and hcp Eu metal under high pressure measured by ¹⁵¹Eu nuclear inelastic scattering of synchrotron radiation, *High Pressure Research*, 28(4), 2008, 545-551.
57. Bi W., Souza-Neto N.M., Haske D., Fabbris G., Alp E.E., Zhao J., Hennig R.G., Abd-Elmeguid M.M., Meng Y., McCallum R.W., Dennis K., Schilling J.S., Synchrotron x-ray spectroscopy studies of valence and magnetic state in europium metal to extreme pressures, *Physical Review B*, 85, 2012, 205134.

Надійшла до редакції 16.05.2013

Кулебрас М., Гомез К.М., Кантареро А.

Інститут матеріалознавства, Університет Валенсії,
460741, Валенсія, Іспанія

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОЛІ (3,4-ЕТИЛЕНДИОКСИТІОФЕНУ)

Полі (3,4-етилендіокситіофен) з декількома протіонами був досліджений з метою термоелектричних застосувань. Як протіони використаний полістиролсульфонат, тозилат і перхлорат. Визначено теплові, оптичні й термоелектричні характеристики полімерів на основі полі (3,4-етилендіокситіофена). Методом електрохімічного осадження синтезований полі (3,4-етилендіокситіофен):ClO₄, з дуже високою провідністю. Його висока провідність (750 С/см) показує, що цей полімер може служити відправною точкою для одержання нових високоякісних термоелектричних матеріалів.

Ключові слова: Полі (3,4-етилендіокситіофен), електрохімічне осадження, провідність

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) with several counterions was investigated for thermoelectric applications. Polystyrene sulfonate, tosylate, and perchlorate were used as counterions. Thermal, optical and thermoelectric characterization have been made on poly (3,4-ethylenedioxythiophene) based polymers. Very high conductive poly (3,4-ethylenedioxythiophene):ClO₄ was synthesized by electrochemical deposition. Its high conductivity (750 S/cm) indicates that this polymer can be the starting point for new high performance thermoelectric materials.

Key words: Poly (3,4-ethylenedioxythiophene), electrochemical deposition, conductivity.

Вступ

У зв'язку з високими потребами в енергії сучасного суспільства багато досліджень в останнє десятиліття було присвячено розробці пристроїв рекуперації енергії. Для одержання енергії важливо використати енергетичні втрати, наприклад, тепла. Увага дослідників привернута до термоелектричних матеріалів у силу їхніх потенційних можливостей генерування потужності [1], охолодження [2] і теплового виявлення [3], завдяки чому термоелектричні матеріали можуть перетворювати відпрацьовану енергію в електрику. Ефективні термоелектричні матеріали становлять великий інтерес у промисловій, автомобільній й аерокосмічній областях. Ефективність термоелектричного матеріалу вимірюється коефіцієнтом, відомим як добротність, ZT

$$ZT = \frac{S^2 T \sigma}{\kappa}, \quad (1)$$

де σ – електрична провідність, S – коефіцієнт Зеєбека, а κ – теплопровідність. Відповідно до рівняння (1), максимальний ККД буде досягнутий, якщо матеріал має високу електричну провідність і низьку теплопровідність. За однакової теплопровідності різних зразків для порівняння відносного ККД часто застосовується фактор потужності PF ($PF = \sigma S$). Максимальний ККД термоелектричного матеріалу досягається для даного температурного діапазону, тому термоелектричний матеріал може бути дуже ефективним за низьких

температур, але за високих температур його ККД може значно знизитися, і навпаки. Традиційно для термоелектричних застосувань використовувалися неорганічні матеріали, такс як $PbTe$ [4,5] й Bi_2Te_3 [6,7,8]. Цим неорганічним сполукам властива низка недоліків, таких як висока вартість виробництва, токсичність і недостача матеріалів. Із цієї причини чимало зусиль в останні роки було присвячено пошуку нових ефективних термоелектричних матеріалів.

Органічні провідні полімери, такі як поліанілін (PANI) [9], політіофєн (PTH) [10], полі (3,4-етилєндіокситіофєн): полі (стиролсульфонат) (PEDOT: P_{SS}) [11] і полікарбазолі (PC) [12] мають величезний потенціал для термоелектричних застосувань. Ці органічні матеріали дають більше переваг, ніж неорганічні сполуки, таких як простота керування хімічним модифікуванням, поширеність, низька вартість сировини, низька теплопровідність (0.2 Вт/мк для PEDOT: P_{SS}) і добрі механічні властивості. Однак загальний термоелектричний ККД знижений. Поліаніон, P_{SS} , можна замінити невеликими аніонами, такими як тозилат або перхлорат, для підвищення провідності за рахунок запобігання від надлишку ізолюючої фази.

У пропонованій роботі як базовий полімер використаний PEDOT з декількома протиіонами, тобто полістиролсульфонатом (P_{SS}), тозилатом (Tos) і перхлоратом (Cl_4). Хімічні й фізичні властивості, такі як розчинність й електрична провідність, сильно залежать від застосовуваного протиіона. Мета нашої роботи – порівняти термоелектричні властивості трьох полімерів: PEDOT: P_{SS} , PEDOT: Tos й PEDOT: Cl_4 залежно від використововуваного протиіона.

1. Експериментальна частина

1.1. Матеріали

Розчин PEDOT: P_{SS} (1.3 ваг. % у воді) у співвідношенні PEDOT й P_{SS} 38.5 до 61.5%, етилєндіокситіофєн 97% (PEDOT), залізо (III) Р-толуєнсульфонат гексагідрат, лігій перхлорат 99%, азотна кислота (HNO_3) і соляна кислота (HCl) придбані в Sigma-Aldrich Co. Ацетонітрил, бутанол і тетрагідрофуран закуплені в Fisher Scientific.

1.2. Одержання PEDOT: P_{SS}

Промисловий розчин PEDOT: P_{SS} був осаджений у тетрагідрофурані. Осад відфільтровано й просушено за 100°C у вакуумі продовж 5 годин. Отриманий порошок використали для одержання тонкої таблетки (товщиною 100 мкм).

1.3. Одержання PEDOT: Tos

Тозилат заліза, $FeTos$, був доданий до розчину EDOT (1 ваг. %) у бутанолі (молярне співвідношення 1:1.5). Розчин осаджувався на скляну підкладку при 100°C. Отриманий полімер кілька разів промивали водою й етанолом, потім фільтрували й висушували при 100°C у вакуумі протягом 5 годин. Отриманий порошок використали для одержання тонкої таблетки (товщиною 100 мкм).

1.4. Одержання PEDOT: Cl_4

Плівки PEDOT: Cl_4 були отримані в трьохелектродній комірці [13, 14] з розчину, утвореного 0.1 М $LiCl_4$ в ацетонітрилі (ACN) з мономером EDOT (10^{-2} М). В осередку застосовувалися золочене скло як робочий електрод, платинова сітка як протиелектрод й $Ag/AgCl$ як еталонний електрод. Як регулятор напруги було використано Keithley 2400. Після виконання необхідних з'єднань струм 3-ма

був прикладений до електролітичної комірки, і необхідні кількості PEDOT були нанесені на робочий електрод. Покрите PEDOT золочене скло було промито АСN для видалення з поверхні мономера й олігомерних зразків. Потім золочений шар видаляли за допомогою кислотного розчину ($HNO_3:HCl$ співвідношення 1:3) і, нарешті, плівку (110 – 120 нм) кілька разів промивали водою.

1.5. Характеристика

Метод Ван – дер – Пау використовувався для визначення електричної провідності [15] зразків. Електрична провідність одержувалась у результаті вимірів опору чотирьохзондовим методом. Для першого виміру опору струм I_{AC} збуджується від двох контактів A й C , а різниця потенціалів V_{BD} між двома іншими контактами, B й D , вимірюється й дає $R_1 = V_{BD}/I_{AC}$. Другий опір, $R_2 = V_{AB}/I_{CD}$, одержується при збудженні струму від C до D і вимірі напруги між A й B . Джерело струму Keithley 2400 було використано як джерело збудження й вольтметр. Електричну провідність зразка можна одержати шляхом розв'язку рівняння Ван – дер – Пау

$$e^{-\pi d R_1 \sigma} + e^{-\pi d R_2 \sigma} = 1, \quad (2)$$

де d – товщина зразка.

Для вимірювання коефіцієнта Зеєбека було використано установку вітчизняного виготовлення. Між двома точками на зразку створено різницю температур й виміряно відповідну різницю потенціалів. Для контролю температури було використано контролер температури Lakeshore 336, а система мультиметра/перемикача Keithley 2750 використана для реєстрації різниці потенціалів. Коефіцієнт Зеєбека визначений як співвідношення між електричним потенціалом ΔV і різницею температур ΔT :

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T}. \quad (3)$$

Перевірено лінійність співвідношення $\Delta V/\Delta T$.

Спектроскопічний аналіз комбінаційного розсіювання зроблено на спектрофотометрі Jobin Yvon T64000 з макро й мікро входом. Джерелом збудження служив лазер Spectrum 70, здатний створювати кілька лазерних ліній у видимому діапазоні. Довжина хвилі збудження становила 514.16 нм, сигнал був зареєстрований у діапазоні від 1200 см^{-1} до 1800 см^{-1} з часом пошуку 100 секунд. Проведено два сканування для усунення піків, створених космічними променями.

Диференційну скануючу калориметрію здійснено на TA Instruments DSC Q-20, каліброваних індієм і сапфіром. Зразки були піддані двом скануванням у діапазоні від -90 до 220°C зі швидкістю нагрівання $20^\circ\text{C}/\text{хв}$.

2. Обговорення результатів

Типовий поліаніон, такий як полістиролсульфокислота, P_{SS} , з PEDOT, замінений невеликими аніонами, такими як тозилат і перхлорат, для вивчення змін термоелектричних властивостей. P_{SS} – полімерний аніон, Tos – органічний аніон, а перхлорат – неорганічний аніон. На рис.1 показано молекулярні структури PEDOT, P_{SS} , Tos і перхлорату.

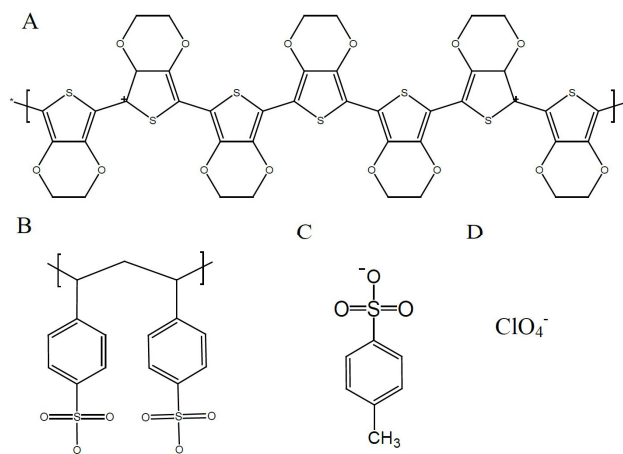


Рис. 1. Молекулярні структури: а) PEDOT, б) P_{SS} , в) Tos і г) перхлорату.

Для характеристики теплових властивостей застосовувалася диференційна скануюча калориметрія. Важливо знати, як ці матеріали поведуться в певному діапазоні температур, оскільки фізичний стан має істотне значення для термоелектричних застосувань. На рис. 2 показано криві диференційної скануючої калориметрії PEDOT: P_{SS} , PEDOT:Tos й PEDOT: Cl_4 без вказівки чітко певної температури сканування. Під час першого DSC сканування ендотермічний пік за 100–110°C спостерігається у всіх випадках, пов'язаних із плавленням кристалів PEDOT [16]. Вільної води в зразках не виявлено за відсутності піка поблизу 0°C. Під час другого температурного сканування піків не спостерігалось, а це означає, що в зразка не було досить часу для рекристалізації за швидкого охолодження. Ланцюги PEDOT прагнуть до утворення кристалів у ході синтезу або повільного охолодження, при наявності достатнього часу для перегрупування.

Аналогічні криві спостерігаються для PEDOT:Tos й PEDOT: P_{SS} , але у випадку PEDOT: Cl_4 тепловий потік зростає від 140°C, можливо, за рахунок процесу деградації.

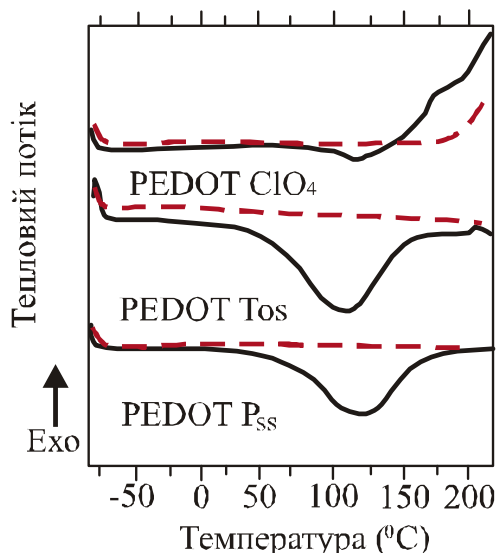


Рис. 2. Диференційна скануюча калориметрія PEDOT: P_{SS} , PEDOT:Tos й PEDOT: Cl_4 (чорна лінія – перше сканування, а пунктирна червона лінія – друге сканування).

Щоб виявити характерні форми коливань PEDOT, на всіх зразках здійснено раманівський аналіз. На рис. 3 показано спектри комбінаційного розсіювання трьох зразків. Виявлено різні зони: при 1360 cm^{-1} розтягувальне коливання, $C_{\beta}-C_{\beta}$, при 1440 cm^{-1} зона асиметричної розтягувальної

напруги, $C_{\alpha}=C_{\beta}(-O)$ і зона асиметричної напруги, що розтягує, $C=C$, розщеплена на дві зони з піками при 1506 cm^{-1} й 1568 cm^{-1} . У табл. 1 узагальнені форми коливань, спостережувані у всіх спектрах [17, 18].

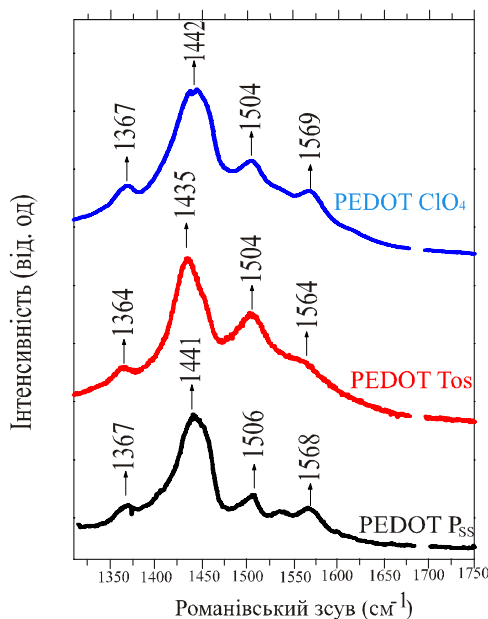


Рис. 3. Спектри комбінаційного розсіювання PEDOT:PSS, PEDOT:Tos й PEDOT:Cl₄

Таблиця 1

Форми коливань PEDOT:PSS, PEDOT:Tos й PEDOT:Cl₄

PEDOT:PSS		PEDOT:Tos		PEDOT:Cl ₄	
Комбінаційний зсув (cm ⁻¹)	Призначення	Комбінаційний зсув (cm ⁻¹)	Призначення	Комбінаційний зсув (cm ⁻¹)	Призначення
1367	C _β -C _β -str	1364	C _β -C _β -str	1367	C _β -C _β - str
1441	sym C _α =C _β (-O) str	1435	sym C _α =C _β (-O) str	1442	sym C _α =C _β (-O) str
1506/1568	asym C = C str	1504/1564	asym C=C str	1504/1569	asym C=C str

Істотних розбіжностей між зразками не виявлено; коливання відповідають основному ланцюгу полімеру, що у трьох видах зразків є однаковим, PEDOT.

Дані електричної провідності, отримані методом Ван – дер – Пау, становлять 0.16, 1.53 й 753 С/см для PEDOT:PSS, PEDOT:Tos й PEDOT:Cl₄ відповідно. Дуже висока електрична провідність PEDOT:Cl₄ викликана, імовірно, електрохімічним синтезом, що створює структурний порядок і більш довгі полімерні ланцюги, ніж окисний синтез. Значення коефіцієнта Зеєбека, отримані залежно від типу протиіона, становлять: 8.7, 13.2 й 9.31 мкВ/К для PEDOT:PSS, PEDOT:Tos й PEDOT:Cl₄ відповідно. Коефіцієнт Зеєбека відносно постійний незалежно від типу протиіона. Фактор потужності, $PF=S^2T\sigma$ розрахований для порівняння відносної ефективності цих матеріалів зі значеннями 1.2×10^{-3} , 2.6×10^{-2} й 6.52 мкВт/мК^2 для PEDOT:PSS, PEDOT:Tos й PEDOT:Cl₄, відповідно. Найкраще значення отримане для PEDOT:Cl₄ завдяки його високій електричній провідності. Для порівняння з іншими неорганічними матеріалами, вивченими в літературі, значення ZT було

розраховано за допущення когерентного значення теплопровідності. У даній роботі нами прийняте значення 0.2 Вт/мК для теплопровідності, тобто, те значення, що приводиться для PEDOT:PSS декількома авторами [19, 20]. У нашій роботі отримане значення $ZT=0.01$ для PEDOT:Cl₄. Порівняння з іншими провідними полімерами дає значення $ZT 7.9 \times 10^{-5}$ для поліаніліну, легованого HCl [21] або $0.01-2.3 \times 10^{-3}$ для поліетилен(3,2-*b*)тіофену [22], указуючи на те, що в даній роботі отримані збільшені значення ZT . Однак при порівнянні з аналогічними системами ми знаходимо в літературі значення $ZT 0.04$ для PEDOT: PSS [23] й 0.25 для PEDOT:Tos [24]. Імовірно, розбіжність між реальними значеннями й значеннями, отриманими Бубноюю й колегами [23,24] викликано застосуванням різних способів обробки зразків, тобто пресованих таблеток порівнянно з тонкими плівками.

Таблиця 2

Електрична провідність, коефіцієнт Зеебека, фактор потужності й ZT при допущенні 0.2 Вт/мК для теплопровідності, PEDOT: PSS, PEDOT:Tos й PEDOT:Cl₄ при 298 К

Зразок	σ (С/см)	S (мкВ/К)	PF (мкВт/мК ²)	ZT
PEDOT:PSS	0.16	8.70	1.2×10^{-3}	2×10^{-6}
PEDOT:Tos	1.53	13.20	2.6×10^{-2}	4×10^{-5}
PEDOT:Cl ₄	753.00	9.31	6.52	1×10^{-2}

Висновки

PEDOT з декількома протиіонами був отриманий методами окисного й електрохімічного синтезу. Диференційна скануюча калориметрія вказує на наявність ендотермічних піків завдяки частково кристалічній структурі. Електрична провідність сильно залежить від протиіона, тоді як коефіцієнт Зеебека – незначно. На термоЕРС цих систем впливає електрична провідність. Незважаючи на те, що найкраще значення ZT , отримане в цій роботі, в 100 разів нижче, ніж у кращих неорганічних матеріалів, PEDOT:Cl₄ може служити відправною точкою для одержання нових високоякісних термоелектричних композитів.

Подяка. Автори висловлюють подяку Міністерству економіки й конкурентноздатності Іспанії за фінансову підтримку в рамках грантів CSD2010-00044 й MAT2012-33483 програми «Consolider Ingenio 2010» і програми FPU (Program de Formacion del Profesorado Universitario).

Література

1. G.W. Crabtree, N.S. Lewis, Solar Energy Conversion, Phys. Today **60**, 37 (2007).
2. J.C. Lin, Y. Huang, K.D. She, M.C. Li, J.H. Chen, and S. Kuo, Development of Low-Cost Micro-thermoelectric Coolers Utilizing MEMS Technology, Sensors and Actuators A:Physical **148**, 176 (2008).
3. M. Rahmoun, K. Hachami, A. Touil, B. Bellach, M. Bailich, and A. Merdani, Active and Passive Electronic Components (2011). doi:10.1155/2011/708361
4. J. Liu, X. G. Wang, and L.M. Peng, Solvothermal Synthesis and Growth Mechanism of Ag and Sb Co-doped PbTe Heterogeneous Thermoelectric Nanorods and Nanocubes, Mat. Chem. Phys. **133**, 33 (2012).
5. Q. Shen, J. Li, and L. Zhang, A Study on Sn Ion Implantation into Lead Telluride Thermoelectric Material, Sol. Energy Mater.Sol. Cells **62**, 167 (2000).

6. K. T. Kim, H. M. Lee, H. M. Kim, D.W. Kim, K. J. Ha, G. H. Lee, and G. Geun, Bismuth-Telluride Thermoelectric Nanoparticles Synthesized by Using a Polyol Process, *J. Korean Phys. Soc.* **57**, 1037 (2010).
7. N. Peranio, M. Winkler, D. Bessas, Z. Aabdin, J. Koenig, H. Boettner, R. P. Hermann, and O. Eibl, Room-Temperature MBE Deposition, Thermoelectric Properties, and Advanced Structural Characterization of Binary Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 Thin Films, *J. Alloys Compd.* **521**, 163 (2012).
8. Y. Wang, K. F. Cai, J. L. Yin, B. J. An, Y. Du, and X. Yao, In situ Fabrication and Thermoelectric Properties of PbTe-polyaniline Composite Nanostructures, *J. Nanopart. Res* **13**, 533 (2011).
9. N. Toshima, Conductive Polymers as a New Type of Thermoelectric Material, *Macromol. Symp.* **186**, 81 (2002).
10. B.Y. Lu, C. C. Liu, S. Lu, J. K. Xu, F.X. Jiang, Y.Z. Li, and Z. Zhang, Thermoelectric Performances of Free-Standing Polythiophene and Poly(3-methylthiophene) Nanofilms, *Chin. Phys. Lett.* **27**, 57201 (2010).
11. B. Zhang, J. Sun, H. E. Katz, F. Fang, and R. L. Opila, Promising Thermoelectric Properties of Commercial PEDOT:PSS Materials and Their Bi_2Te_3 Powder Composites, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2**, 3170 (2010).
12. N. Dubey and M. Leclerc, Conducting Polymers: Efficient Thermoelectric Materials, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **49**, 467 (2011).
13. J. Joo, K. T. Park, B. H. Kim, M. S. Kim, S. Y. Lee, C. K. Jeong, J. K. Lee, D. H. Park, W. K. Yi, S. H. Lee, and K. S. Ryu, Conducting Polymer Nanotube and Nanowire Synthesized by Using Nanoporous Template: Synthesis, Characteristics and Applications, *Synth. Met.* **135-136**, 7 (2003).
14. Y. Cao, A. E. Kovalev, R. Xiao, J. Kim, T. S. Mayer, and T.E. Mallouk, Electrical Transport and Chemical Sensing Properties of Individual Conducting Polymer Nanowires, *Nano. Lett.* **8**, 4653 (2008).
15. L.J. Van Der Pauw, A method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape, *Philips Technical Review* **20**, 220 (1958).
16. X. Zhang, C. Li and Y. Luo. Aligned/Unaligned Conducting Polymer Cryogels with Three-Dimensional Macroporous Architectures from Ice-Segregation-Induced Self-Assembly of PEDOT-PSS, *Langmuir* **27**, 1945 (2011).
17. B. Stavytska, M. Kelley and A. Myers, Surface-Enhanced Raman Study of the Interaction of PEDOT:PSS with Plasmonically Active Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* **114**, 6822 (2010).
18. S. Garreau, G. Louam, J. P. Buisson, G. Froyer, S. Lefrant. In Situ Spectroelectrochemical Raman Studies of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDT), *Macromolecules* **32**, 6807 (1999).
19. F. X. Jiang, J.K. Xu, B.Y. Lu, Y. Xie, R. J. Huang and L.F. Li, Thermoelectric Performance of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate), *Chin. Phys. Lett.* **25**, 2202 (2008)
20. K. C. See, J. P. Feser, C. E. Chen, A. Majumdar, J. J. Urban and R. A. Segalman. Water-Processable Polymer-Nanocrystal Hybrids for Thermoelectrics, *Nano.Lett.* **10**, 4664 (2010).
21. F.Yakuphanoglu, B.F.Senkal, and A.Sarac, Electrical Conductivity, Thermoelectric Power, and Optical Properties of Organo-Soluble Polyaniline Organic Semiconductor, *J. Electron. Mat.* **37**, 930 (2008).
22. R. Yue, S. Chen, B. Lu, C. Liu, and J. Xu, Facile Electrosynthesis and Thermoelectric Performance of Electroactive Free-Standing Polythieno [3,2-b]thiophene Films, *J. Solid State Electrochem.* **15**, 539 (2011).
23. O. Bubnova, M. Berggren, and X. Crispin, Tuning the Thermoelectric Properties of Conducting Polymers in an Electrochemical Transistor, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 16456 (2012).
24. O. Bubnova, Z.U. Khan, A. Malti, S. Braun, M. Fahlman, M. Berggren, and X. Crispin, Optimization of the Thermoelectric Figure of Merit in the Conducting Polymer Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene), *Nat. Mater.* **10**, 429 (2012).

Надійшла до редакції 30.05.2013

Іванова Л. Д.¹, Молоканов В. В.¹, Крутілін А. В.¹, Умнов П. П.¹,
Умнова Н. В.¹, Урюпін О. Н.², Шабалдін А. А.²

¹Федеральна державна бюджетна установа науки Інститут металургії й матеріалознавства
ім. О. О. Байкова Російської академії науки
Ленінський просп., 49, Москва, 119991, Росія;

²Федеральна державна бюджетна установа науки Фізико-технічний інститут
ім. А. Ф. Йоффе Російської академії наук,
вул. Політехнічна, 26, Санкт-Петербург, Росія

ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДУ ТЕЙЛОРА – УЛІТОВСЬКОГО ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ ТЕЛУРИДУ ВІСМУТУ Й СУРМИ

Досліджено умови одержання провідників твердого розчину телуриду вісмуту й сурми в скляній оболонці методом Тейлора-Улітовського. Вивчено вплив матеріалів оболонки (сортів скла) і швидкості витяжки на процес формування проводів різних діаметрів. Установлено оптимальні умови одержання протяжних проводів (до 1 м) з діаметром жили від 100 до 250 мкм і стабільними по довжині геометричними параметрами. Структуру зламів проводів було досліджено за допомогою растрової електронної мікроскопії. Виміряно коефіцієнт Зеебека в інтервалі температур 70 - 420 К залежно від діаметра провідника. Показано перспективу використання методу Тейлора-Улітовського для одержання досить тонких віток мікроохолоджувачів, які не можна вирізати з матеріалів, застосовуваних в даний час.

Ключові слова: метод Тейлора – Улітовського, мікропровідники, твердий розчин телуридів вісмуту й сурми, коефіцієнт Зеебека.

The aim of the paper is to investigate the conditions for obtaining the wires of bismuth and antimony telluride solid solution in glass covered by Ulitovski-Taylor method. The influence of coating materials (kind of glass cover), and drawing speed on the formation of nucleus of different diameters was investigated. The optimal conditions for obtaining extended wire (to 1 m) with a diameter of core 100 to 250 microns and stable geometries in length were determined. The structure of fractures the wires was investigated using scanning electron microscopy. Seebeck coefficient measured in the temperature range 70 – 420 K, depending on the wire diameter. The prospect of using the method of Taylor-Ulitovski for sufficiently thin branches microcoolers that can not be cut from the used materials was shown.

Key words: Ulitovski-Taylor method, microwires, solid solution of bismuth and antimony telluride, the Seebeck coefficient.

Вступ

Термоелектричні перетворювачі енергії в наш час мають широке застосування в цілому ряді галузей науки й техніки. Особливо актуальною є задача підвищення ефективності термоелектричних пристроїв. Нині великий інтерес маємо до дослідження можливості значного збільшення термоелектричної ефективності матеріалів за рахунок їх наноструктурування. Термоелектричні матеріали на основі нанопорошків перебувають у стадії наукових розробок як у нашій країні, так і за кордоном. Теорія прогнозує збільшення ZT нанорозмірного термоелектричного матеріалу до 3.5 тільки в тому випадку, якщо розміри зерен будуть менші 10 нм [1]. Дотепер об'ємні термоелектричні матеріали з

розмірами зерна на рівні одиниць нанометрів ще не отримані. Є експериментальні роботи, в яких представлені дані про матеріали з дрібнодисперсною структурою, для яких ZT досягає значень 1.2 – 1.5 [2,3]. У літературі наводяться дані про одержання мікропровідників у скляній ізоляції методом Тейлора – Улітовського на основі Bi й Bi_2Te_3 [4 – 7]. Вказується на можливість одержання в таких структурах значного збільшення термоелектричної ефективності матеріалу. У багатьох випадках потрібні мікроохолоджувачі з розміром віток менше сотень мікрон. Тому з розробкою нових типів мікроохолоджувачів можуть становити інтерес мікропровідники на основі твердих розчинів халькогенідів вісмуту й сурми p - і n -типів провідності з досить високою термоелектричною ефективністю.

Мета роботи – розробити умови одержання твердого розчину $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ у вигляді провідників у скляній оболонці, використовуючи метод Тейлора-Улітовського.

Одержання твердого розчину $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ методом Тейлора- Улітовського

Цей метод полягає в тому, що поміщений у скляну трубку матеріал розплавляється й разом з оболонкою, що розм'якшується, витягається з певною швидкістю. Схема одержання мікропровідників показана на рис.1.

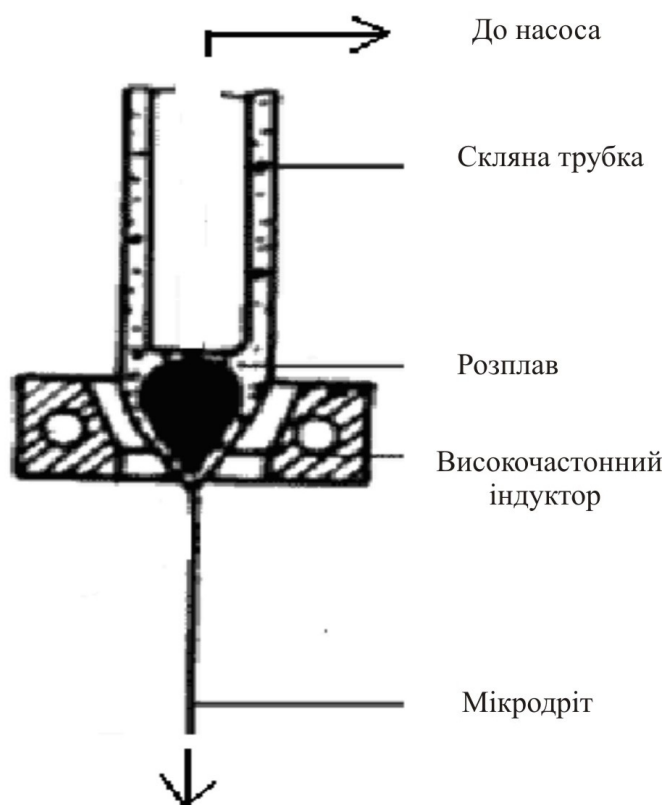


Рис.1. Схема одержання тонких провідників у скляній оболонці з розплаву методом Тейлора-Улітовського

Як вихідний матеріал використали монокристал твердого розчину $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$, вирощений методом Чохральського [8]. Температура плавлення цього матеріалу становила $610^{\circ}C$. Монокристал мав добре виражену шарувату кристалічну структуру, характерну для матеріалів зі структурою тетрадиміту. Відкол цього монокристала показано на рис. 2. Добре видно площини спайності, які розташовуються перпендикулярно головній кристалографічній вісі c .

У пропонованій роботі під час проведення експериментів застосовували скляні трубки, виготовлені з різних сортів скла: силікатне, молібденове, боратне (пірексне) з різними температурами розм'якшення від 500 до 750⁰С.

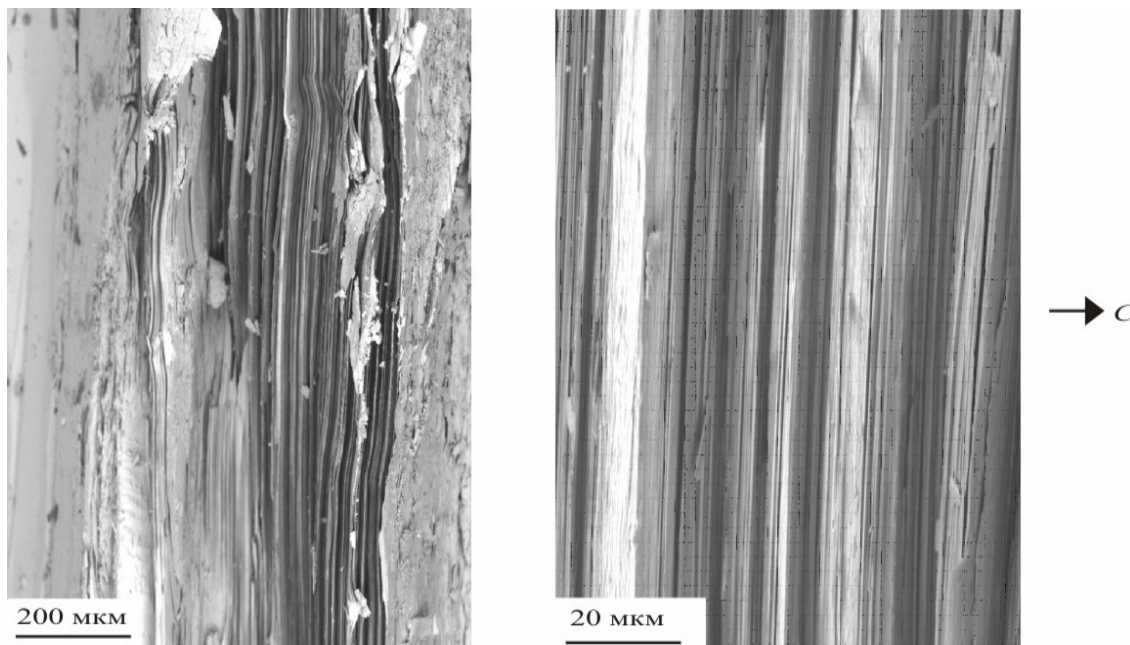


Рис. 2. Видгал відгалу вихідного монокристалу $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$, отриманий на РЕМ з різним збільшенням.

Характерний вигляд отриманих провідників термоелектричного матеріалу з оболонкою із цих стекл показаний на рис. 3 а, в. Було встановлено, що з використанням трубок з легкоплавкого силікатного скла з температурою розм'якшення 500 – 580⁰С, що володіють низькою термостійкістю, відбувається розтріскування скляної оболонки на зразках провідника (рис. 3 а). Більш термостійкими є молібденове й пірексне скло (рис. 3 б). Однак для одержання провідників у трубках із цих стекл необхідно перегрівати розплав до температур 950 – 1100⁰С. У даній роботі температуру розплаву підтримували ~ 950⁰С. Як було встановлено надалі, такий перегрів приводив до випаровування телуру й зміни сполуки матеріалу провідника, у порівнянні з вихідним матеріалом, тому що процес проводили не із замкнутого об'єму.

Досліджували вплив швидкості витяжки на процес формування провідників різних діаметрів. Отримано матеріал в оболонці з пірексного й молібденового скла з діаметром жили від 2 мм до 0.1 мм довжиною до 1 м. Дослідження, проведені на растровому електронному мікроскопі, показали, що поверхня матеріалу, що прилягає до скла, гладка, блискуча, без видимих дефектів (рис. 2 б). Встановлено, що зразки провідників з діаметром жили від 100 до 250 мкм зберігають циліндричну форму (рис. 3 а, в) зі швидкостями витяжки від 1 м/с до 0.05 м/с. Злами жил мають спрямовану кристалічну шарувату структуру з добре вираженими площинами спайності, характерними для цих матеріалів (рис. 3 г,д). Подальше зменшення швидкості витяжки (менше 0.05 м/сек) приводить до перекручування перетину жили – діаметр приймає форму еліпса (рис.3 е).



Рис. 3. Провідники (а,в) і злами (б,г,д,е) $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ у скляній оболонці: молибденове скло (а,б), пірекс(в,г,д,е). Швидкості витяжки 0.1 м/с (а,б,в,г,д), 0.03 м/с (е)

Коефіцієнт Зесбека провідників

Відомо, що одним з найбільш інформативних показників для термоелектричних матеріалів є коефіцієнт Зесбека. Цей параметр не залежить від геометрії зразка й за його величиною можна судити про концентрацію носіїв струму у вимірюваному матеріалі. У Санкт-Петербурзі було розроблено експериментальну установку для вимірювання коефіцієнта Зесбека квантово-розмірних нанопровідників в інтервалі температур 80-400 К відносним методом [9]. Виміри проводяться у

вакуумній камері. Як еталон використовується калібрований константан. Різниця температур створюється тепловим потоком від джерела світла, що попадає на приймач теплового випромінювання. Вимірювання температурної залежності коефіцієнта Зеебека досліджуваного об'єкта проводиться одночасно з вимірюванням коефіцієнта Зеебека еталона. Точність вимірювання у всьому інтервалі температур оцінюється в 12 %.

На рис.4 показані температурні залежності коефіцієнта Зеебека для провідників різного діаметра (розміри діаметрів провідників подано разом зі скляною оболонкою) і монокристулу, що використали як вихідний зливоч. Отримані результати зіставлені з даними зміни абсолютним методом коефіцієнта Зеебека в цьому інтервалі температур цього монокристула (рис.4, крива 4).

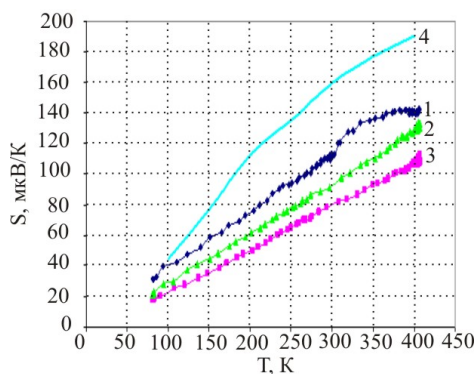


Рис.4. Температурні залежності коефіцієнта Зеебека для провідників у скляній оболонці $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$; зовнішній діаметр 0.2 мм (1), 0.3 мм (2), 0.4 мм (3) і вихідного зливка (4)

Було встановлено, що значення коефіцієнта Зеебека провідників менші, ніж у вихідного монокристула у всьому інтервалі температур. Причому, більш тонкому провіднику (зовнішній діаметр 200 мкм, крива 1) відповідають більші значення коефіцієнта Зеебека. Відзначений ефект може бути обумовлений дією сильних напруг, створюваних скляною оболонкою [6,10]. З іншого боку відомо, що величина коефіцієнта Зеебека залежить від ступеня відхилення складу матеріалу від стехіометричного в бік браку телуру. При цьому сполуку твердого розчину, звичайно використовуваного у виробі, можна подати у вигляді $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_{3-x}$ ($0.005 \leq x \leq 0.08$), причому в області розчинності телуру (~0,2 ат. %), концентрація носіїв заряду може змінюватися кілька разів і відповідно можлива зміна коефіцієнта Зеебека за кімнатної температури від 80 до 220 мкВ/К [11]. Тому зі збільшенням ступеня відхилення сполуки твердого розчину у бік зменшення телуру відбувається збільшення концентрації носіїв й відповідно зменшення коефіцієнта Зеебека. Досліди з формування дротів проводилися при відкритій поверхні розплаву, з якої випаровувалися летучі компоненти. Для розм'якшення скла розплав перегрівали до температури ~ 950⁰С, у той час як температура плавлення зливка ~ 610⁰С. Саме тому термоелектричні матеріали у вигляді провідників у скляній оболонці мали більш високу концентрацію носіїв струму й відповідно нижчий коефіцієнт Зеебека, ніж вихідний монокристал.

Для одержання матеріалів з більш низькою концентрацією носіїв необхідно ввести корективи в технологію ведення процесу, що забезпечують відповідність заданій сполуці й враховують дії напруг, створюваних скляною оболонкою.

Висновки

Задача одержання віток для мікроохолоджувачів розв'язувалась шляхом використання методу Тейлора – Улітовського із застосуванням варіанту примусової витяжки розплаву, аналогічного

відомому способу одержання скловолокна. Досліджено вплив матеріалів оболонки й швидкостей витяжки на процеси формування твердого розчину $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$. Встановлено оптимальні умови одержання досить протяжних провідників (1м) стійкої форми з діаметром жили від 100 до 250 мкм. Отримано провідники з коефіцієнтом Зеебека від 100 до 140 мкВ/К за 400 К.

Для одержання відповідності сполуки жил сполуці вихідного зливка необхідно забезпечити формування провідників в закритому об'ємі розплаву.

Робота виконана за фінансової підтримки РФФИ проект № 13-08-00041 а.

Література

1. Hicks L.D., Harman T.C., Dresselhaus M.S. Use of Quantum-well Superlattices to obtain a High Figure of Merit from Nonconventional Thermoelectric Materials // Appl. Phys. Lett. – V.63. – N 23.– 1993. – P.3230–3232.
2. Poudel B., Hao Q., Ma Yi., Lan Y.C., Minnich A., Yu Bo, Yan X., Wang D., Muto A., Vashaee D., Chen X.Y., Lui Y.M., Dresselhaus M.S., Chen G.G., Ren Z. High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys// Science. – V.320. – N 5876. – 2008. – P.634-638.
3. Xie W., Tang X., Yan Y., Tritt T. Unique Nanostructures and Enhanced Thermoelectric Performance of Melt-spun BiSbTe Alloys // J. Appl. Phys. – V.94. – 2009. – P. 102111/1-3.
4. Николаева А. А., Конопко Л.А., Цуркан А.К., Ботнарь О.В Анизотропия термоэлектрических свойств нанонитей Bi и $Bi-Sn$ для термоэлектрических приложений / А.А. Николаева, Л.А.Конопко, А.К. Цуркан, О.В. Ботнарь // Металлофиз. и новые технологии. 2011 – Т. 33. – № 1. – С.77-85.
5. Меглей Д. Микротермопара из бифилярных микропроволок на основе термоэлектрических материалов Bi_2Te_3 / Д. Маглей, М.Данту, С. Дону, А.Руссу // Термоэлектричество 2009 – № 2. – С.65.
6. Попов И.А. Термоэлектрической добротности тонких нитей $Bi_{1-x}Sb_x$ при упругом растяжении в магнитном поле / И.А. Попов, П.П. Будюл, Е.Ф. Молошник, О.В. Ботнарь // Термоэлектричество 2008 – № – С.38-48.
7. Shiota I., Kohri H., Kato M., Ohsugi I.J. Fine Bi_2Te_3 wires fabricated by glass sealed melt spinning // International Conference on Thermoelectrics.- 2006. – P.247-251.
8. Иванова Л.Д. Монокристаллы твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы p -типа проводимости, предназначенные для охлаждения до $T < 150$ К / Л.Д. Иванова, Ю.В. Гранаткина // Неорганические материалы. 2001 – Т. 37. – № 2. – С.199–202.
9. Урюпин О.Н. Методика измерения коэффициента термоЭДС квантовых полупроводниковых проволоч / О.Н. Урюпин, А.А. Шабалдин // Термоэлектрики и их применение. – Санкт-Петербург. – 2006. – С.346–350.
10. Влияние напряжений, создаваемых стеклянной оболочкой, на процесс затвердевания расплава при получении микропровода из магнитомягкого сплава $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$ / П.П. Умнов, Н.В. Куракова, Ю.С. Шалимов, М.И. Петржик [и др.] // Перспективные материалы. – 2009 – №1 – С. 79 -85.
11. Абрикосов Н.Х. Отклонение твердого раствора от стехиометрического разреза $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$ в области состава $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ / Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Бангина, Л.А. Колomoец, Н.В. Джамашвили // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1977 – Т.13. – №5 – С.827–829.

Надійшла до редакції 22.07.2013

Фреїк Д.М.,¹ Дзундза Б.С.,¹ Яворський Я.С.,¹ Костюк О.Б.,¹ Люба Т.С.²

¹Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна;

²Кам'янець-Подільський національний університет ім. Івана Огієнка,
вул. Огієнка, 61, Кам'янець-Подільський, Хмельницька область, 32300, Україна

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $PbTe - Bi_2Te_3$

Досліджено термоелектричні властивості плівок на основі твердих розчинів $PbTe-Bi_2Te_3$ різного складу, отриманих конденсацією пари у відкритому вакуумі на ситалові та слюдяні підкладки. На основі двошарової моделі Петріца визначено термоелектричні параметри приповерхневих шарів. Показано, що тонкі плівки на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт із вмістом ~ 1 мол. % Bi_2Te_3 характеризуються максимальними значеннями термоелектричної потужності ~ 95 мкВт/К²см.

Ключові слова: тонкі плівки, телурид свинцю, тверді розчини, термоелектричні властивості.

Thermoelectric properties of films based on $PbTe-Bi_2Te_3$ solid solutions of different composition prepared by vapour condensation in open vacuum on glass-ceramic and mica substrates have been investigated. Based on the two-layer Petritz model, thermoelectric parameters of near-surface layers have been determined. It is shown that thin films on (0001) fresh cleavages of muscovite mica containing ~ 1 mol. % Bi_2Te_3 are characterized by maximum values of thermoelectric power ~ 95 $\mu W/K^2 cm$.

Key words: thin films, lead telluride, solid solutions, thermoelectric properties.

Вступ

Плюмбум телурид – ефективний термоелектричний матеріал для середньотемпературної області (500-750) К [1-4]. Тонкоплівковий матеріал значною мірою розширює межі його практичного застосування. Завдяки розмірним ефектам та впливу поверхні термоелектричні параметри конденсату значно відрізняються від масивного аналога. Незважаючи на значну кількість публікацій [5-7], ще до цих пір залишається до кінця нерозв'язаною задача впливу поверхні на весь комплекс термоелектричних параметрів тонких плівок на основі плюмбум халькогенідів. Крім того, за їх витримки на повітрі, завдяки акцепторній дії кисню, на поверхні утворюється шар збагачений носіями p -типу провідності [7]. Отже, отримати тонкоплівковий матеріал n -типу на основі чистого плюмбум телуриду із стабільними термоелектричними параметрами часто не вдається. Раніше було виявлено, що легування $PbTe$ елементами V групи Періодичної таблиці, зокрема Bi , дає можливість отримати конденсат з високими значеннями термоелектричної потужності [8].

У пропонованій праці досліджено закономірності зміни термоелектричних параметрів плівок на основі твердих розчинів $PbTe-Bi_2Te_3$ різного складу від їх товщини, отриманих із парової фази на ситалових та слюдяних підкладках.

Методика експерименту

Плівки для дослідження отримували осадженням пари синтезованого матеріалу у вакуумі на свіжі сколи (0001) слюди-мусковіт та ситалові підкладки. Розроблена конструкція вакуумних секційних нагрівачів давала можливість отримувати парофазні структури як різної товщини (d) за заданої температурою осадження T_n , так і однакової товщини за різних температур осадження у єдиному технологічному циклі без розгерметизації вакуумної системи [9]. Температура під час осадження становила $T_a=970$ К, а температура підкладок $T_n=470$ К. Товщину плівок задавали часом осадження в межах (15-75) с та вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МП-4. Для випаровування використовували наперед синтезований матеріал – тверді розчини $PbTe-Bi_2Te_3$ з вмістом 1, 3 та 5 мол.% Bi_2Te_3 .

Вимірювання електричних параметрів плівок здійснювалося на повітрі за кімнатних температур у постійних магнітних полях на розробленій автоматизованій установці, яка забезпечує як процеси вимірювання електричних параметрів, так і реєстрацію і первинну обробку даних, з можливістю побудови графіків часових і температурних залежностей. Вимірюваний зразок мав чотири холлівські і два струмові контакти. Як омічі контакти використовувалися плівки срібла. Струм через зразки становив ≈ 1 мА. Магнітне поле було напрямлене перпендикулярно до поверхні плівок при індукції 1.5 Тл.

Отримані зразки досліджувалися методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) Nanoscope 3a Dimension 3000 (Digital Instruments USA) у режимі періодичного контакту. Вимірювання зроблено в центральній частині зразків з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом закруглення вістря до 10 нм (NT0MDT, Росія). За результатами АСМ досліджень парофазних конденсатів визначали морфологію поверхні та її профілограми.

Результати АСМ досліджень і залежності питомої електропровідності (σ), коефіцієнта Зеєбека (S) та термоелектричної потужності ($S^2\sigma$) від товщини для плівок $PbTe-Bi_2Te_3$ зображено на рис. 1-4.

Результати дослідження та їх аналіз

Введення Bi_2Te_3 зумовлює активну донорну дію у плюмбум телуриді, яка виявляється у значному зростанні концентрації електронів аж до $\sim 10^{10}$ см⁻³. Останнє зумовлене тим, що у твердому розчині $n-PbTe-Bi_2Te_3$, вісмут з конфігурацією валентних електронів $6s^26p^3$ заміщує плюмбум із конфігурацією валентних електронів $6s^26p^2$ у катіонній підградці плюмбум телуриду є активним донором ($Bi^{3+} \rightarrow Bi_{Pb}^{1+}$). Плівки, отримані на підкладках слюди, характеризуються високими значеннями питомої електропровідності (σ), яка за вмісту Bi_2Te_3 3 мол.% досягає значень більше $1.3 \cdot 10^3$ Ом⁻¹см⁻¹, а коефіцієнт Зеєбека (S) і термоелектрична потужність ($S^2\sigma$) при цьому становлять 120 мкВ/К і 17 мкВт/К²см відповідно. Плівки однопроцентного складу (~ 1 мол.% Bi_2Te_3), незважаючи на значно нижчу питому електропровідність ($\sigma \approx 300$ Ом⁻¹см⁻¹), характеризуються значною термоелектричною потужністю, яка досягає $S^2\sigma \approx 95$ мкВт/К²см завдяки високим значенням коефіцієнта Зеєбека ($S > 600$ мкВ/К). Плівки, отримані на ситалових підкладках, мають дещо нижчі значення електропровідності $\sigma = (150-300)$ Ом⁻¹см⁻¹ і коефіцієнта Зеєбека $S = (100-400)$ мкВ/К, які забезпечують термоелектричну потужність $S^2\sigma \approx 23$ мкВт/К²см.

Із рис.1 видно, що зі збільшенням товщини конденсату d , як на сколах слюди так і на ситалі, незалежно від складу провідність (σ) зростає з виходом на насичення за $d \approx 1$ мкм. У даному випадку суттєвий вплив мають поверхневі ефекти, які зі зростанням товщини стають

незначними.

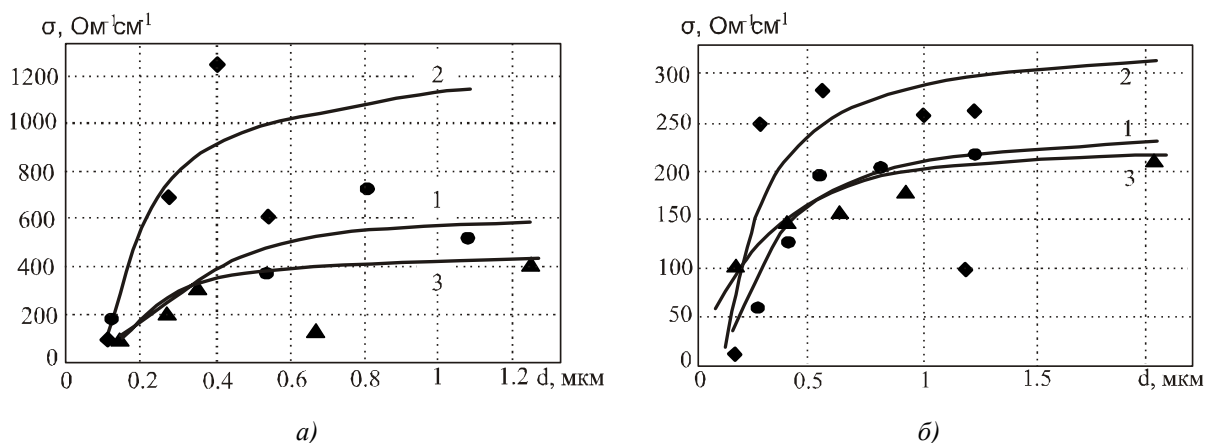


Рис. 1. Залежності питомої електропровідності (σ) від товщини (d) плівок PbTe–Bi₂Te₃ з вмістом Bi₂Te₃, мол.‰: (●, 1) – 5; (■, 2) – 3; (▲, 3) – 1, на підкладках слюди (а) та ситалу (б).

Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца.

Відомо [5], що за витримки плівок на повітрі завдяки акцепторній дії кисню на поверхні утворюється шар, збагачений носіями p -типу. Для оцінки впливу приповерхневого шару на електричні властивості плівок використано двошарову модель Петріца [10]. Тонка плівка у цій моделі складається з двох шарів: приповерхневого (I) (область поверхневого заряду) завтовшки d_s , концентрація носіїв струму в якому n_s , а їх рухливість μ_s , і об'ємного (II), що характеризується аналогічними величинами d_b , n_b , μ_b , які з'єднані паралельно. Товщина плівки $d=d_s+d_b$. У цьому випадку згідно [10]:

$$\sigma = \frac{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}{d}; \quad (1)$$

$$R = \frac{R_s \sigma_s^2 d_s + R_b \sigma_b^2 d_b}{(\sigma_s d_s + \sigma_b d_b)^2} d; \quad (2)$$

$$\mu = \sigma R = \frac{\sigma_s^2 d_s R_s + \sigma_b^2 d_b R_b}{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}. \quad (3)$$

За умови відомих експериментальних значень σ , R , μ та об'ємних σ_b , R_b , μ_b і d із даних співвідношень (1)-(3) можна оцінити параметри приповерхневого шару σ_s , R_s , μ_s відповідно.

Розраховані термоелектричні параметри приповерхневих шарів, оцінені згідно моделі Петріца, наведено в таблиці. Теоретичні криві задовільно описують експериментально отримані результати (рис. 1-3) за визначених значень приповерхневих термоелектричних параметрів d_s , σ_s , S_s , $S^2 \sigma_s$ (табл.).

Товщина приповерхневого шару (d_s) (табл.) практично не залежить від складу і є дещо більшою для плівок, отриманих на ситалових підкладках, що можна пояснити їх меншою структурною досконалістю порівняно із зразками на слюді (рис. 4).

Коефіцієнт Зеєбека значно зростає до значень (450-800) мкВ/К зі зменшенням товщини плівки (рис. 2), що може бути пов'язано із пониженням концентрації основних носіїв заряду, спричиненого впливом кисню. Для товстих плівок ($d > 700$ нм) він практично не залежить від

товщини (рис. 2).

Таблиця

Значення термоелектричних параметрів приповерхневого шару (s) і об'єму (b) для плівок $PbTe-Bi_2Te_3$ різних складів, розраховані згідно двошарової моделі Петріца.

Вид підкладки	Слюда			Ситал		
	Вміст Bi_2Te_3	5 мол.%. 3 мол.%. 1 мол.%. Параметри	5 мол.%. 3 мол.%. 1 мол.%. Параметри	5 мол.%. 3 мол.%. 1 мол.%. Параметри	5 мол.%. 3 мол.%. 1 мол.%. Параметри	5 мол.%. 3 мол.%. 1 мол.%. Параметри
d_s , мкм	0.14	0.11	0.12	0.18	0.15	0.18
σ_s , Ом ⁻¹ см ⁻¹	170	70	20	30	12	110
σ_b , Ом ⁻¹ см ⁻¹	650	1200	500	250	350	230
S_s , мкВ/К	-70	-330	-959	-170	-600	-470
S_b , мкВ/К	-54	-90	-454	-145	-90	-304
$S^2\sigma_s$, мкВт/К ² см	0.8	7/6	18.4	0.9	4.3	22.3
$S^2\sigma_b$, мкВт/К ² см	1.9	9.7	103.1	5.1	2.3	21.3

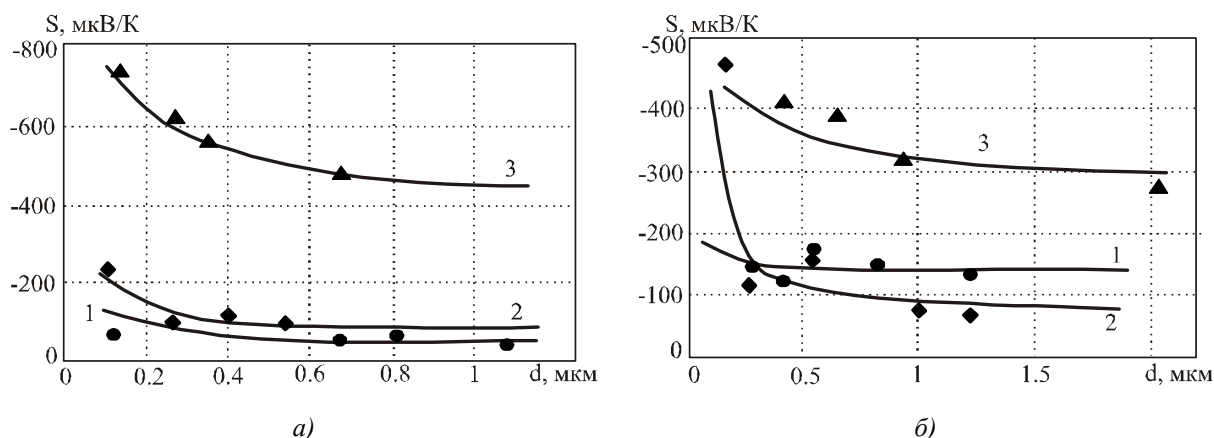


Рис. 2. Залежності коефіцієнта Зеебека (S) від товщини (d) плівок $PbTe-Bi_2Te_3$ із вмістом Bi_2Te_3 , мол.%.: (●, 1) – 5; (■, 2) – 3; (▲, 3) – 1, на підкладках слюди (а) та ситалу (б). Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца.

Незважаючи на великі значення коефіцієнта Зеебека (S_s), у приповерхневому шарі термоелектрична потужність ($S_s^2\sigma_s$) більшості зразків біля поверхні значно нижча, ніж в об'ємі, за рахунок різкого зменшення питомої електропровідності (σ_s) (табл.). Питома електропровідність приповерхневих шарів (σ_s) є набагато меншою ніж в об'ємі (σ_b) (табл., рис. 1) завдяки впливу двох факторів: зменшенню концентрації основних носіїв під впливом кисню та дифузному розсіюванню їх поверхнею плівки (рис. 4).

Таким чином, високі значення питомої електропровідності (σ) у поєднанні із значною величиною коефіцієнта Зеебека (S) та термоелектричною потужністю ($S^2\sigma$) плівок на основі твердих розчинів $PbTe-Bi_2Te_3$ з вмістом Bi_2Te_3 1 мол.% (рис. 1-3 – криві 3) дали можливість отримати стабільний в часі термоелектричний матеріал n -типу провідності, який є перспективним для використання у тонкоплівкових мікромодулях для термоелектричного перетворення енергії.

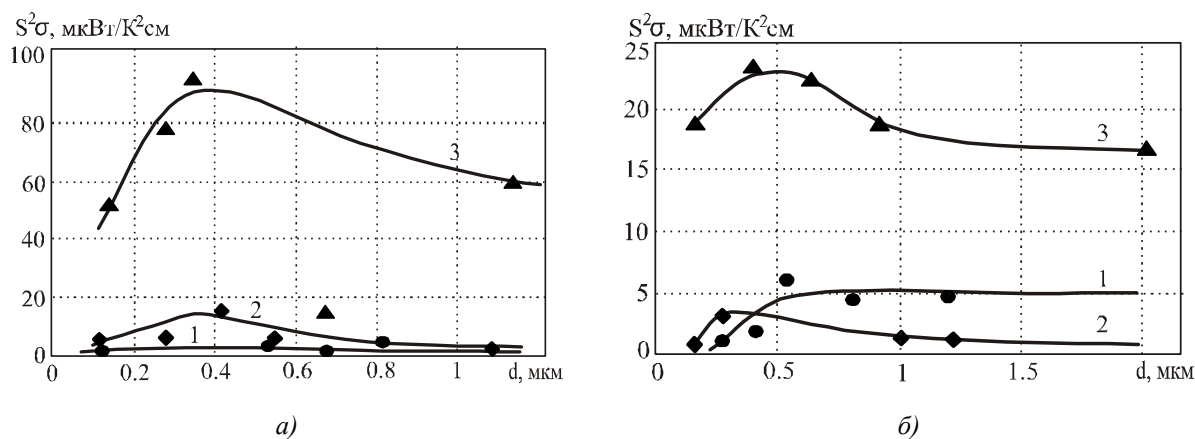


Рис. 3. Залежності термоелектричної потужності ($S^2\sigma$) від товщини (d) плівок $PbTe-Vi_2Te_3$ з вмістом Vi_2Te_3 , мол. %: (●, 1) – 5; (■, 2) – 3; (▲, 3) – 1, на підкладках слюди (а) та ситалу (б).

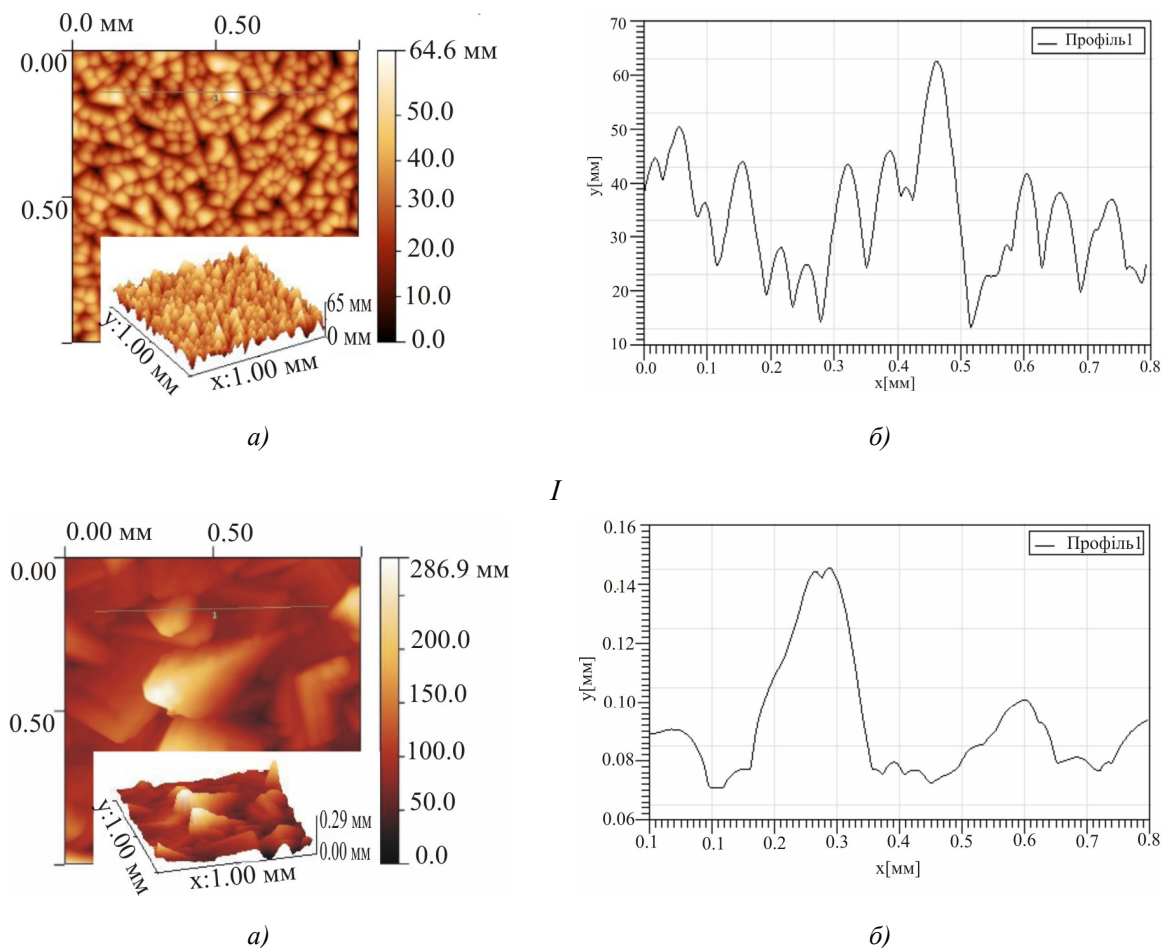


Рис. 4. 2D і 3D – ACM зображення (а) і профілограми (б) поверхні парофазних конденсатів твердого розчину $PbTe-(1 \text{ мол. \%})Vi_2Te_3$, осаджених на свіжі сколи (0001) слюди мусковіт (I) і ситал (II): температура випаровування $T_6=700 \text{ K}$, температура осадження $T_n=470 \text{ K}$, час осадження 75 с.

Більші у чотири рази значення термоелектричної потужності конденсатів на слюді ($\sim 100 \text{ мкВт/К}^2\text{см}$), ніж на ситалі ($\sim 23 \text{ мкВт/К}^2\text{см}$) для твердих розчинів $PbTe-Vi_2Te_3$ з $\sim 1 \text{ мол. \% } Vi_2Te_3$

зумовлені їх структурним станом (рис. 4). Краще розвинена і впорядкована міжзеренна архітектура нанокристалітів конденсату на сколах слюди (рис. 4 – I), ніж на ситалі (рис. 4 – II), є причиною ефективного дроселювання носіїв заряду на потенціальних бар'єрах, що і зумовлює значне зростання коефіцієнта Зеєбека (табл.).

Слід відзначити також те, що зі збільшенням вмісту Vi_2Te_3 у конденсатах твердого розчину $PbTe-Vi_2Te_3$ як на сколах (0001) слюди-мусковіт, так і ситалі термоелектрична потужність приповерхневих шарів зменшується.

Висновок

1. Досліджено термоелектричні властивості парофазних тонких плівок на основі твердих розчинів $PbTe-Vi_2Te_3$ різного складу, осаджених на підкладках ситалу та солах (0001) слюди-мусковіт.
2. З використанням двошарові моделі Петріца визначено термоелектричні параметри приповерхневого шару, значення яких визначається впливом атмосферного кисню.
3. Показано, що тонкоплівковий матеріал на основі твердих розчинів $PbTe-Vi_2Te_3$ зі вмістом Vi_2Te_3 1 мол.%. на сколах (0001) слюди-мусковіт має покращені термоелектричні параметри.

Робота виконана згідно з комплексним науковим проектом МОН України (державний реєстраційний номер 0113U000185, та ДФФД України (державний реєстраційний номер 0113U003689).

Література

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. / Л.И. Анатычук // Справочник. – К.: Наук. думка, 1979. – 769 с.
2. Анатычук Л.И. Термоэлектричество. Т. 2. Термоэлектрические преобразователи энергии. – / Л.И. Анатычук // Киев, Черновцы: Институт термоэлектричества, 2003. – 376 с.
3. Шперун В.Н. Термоэлектрика телуриду свинцю та його аналогів, / В.Н. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запужляк // Івано-Франківськ: Плай, 2000. – 250 с.
4. Фреїк Д.М. Физика и технология тонких пленок. / Д.М. Фреїк, М.А. Галушак, Л.Й. Межиловская // Львов: В., 1988. – 182 С.
5. Бойков Ю.А. Изменения в концентрации и подвижности носителей заряда в пленках $PbTe$ после завершения процесса конденсации / Ю.А. Бойков, В.А. Кутасов // Физика твердого тела. – 1981. – Т. 23, № 8. – С. 2527–2529.
6. Бойков Ю.А. Влияние приграничных слоев на свойства тонких пленок теллурида свинца / Ю.А. Бойков, В.А. Кутасов // Физика твердого тела. – 1983. – Т. 25, – № 10. – С. 2984–2987.
7. Процеси взаємодії з киснем тонких плівок сполук IV-V / Ю.В. Кланічка, Б.С. Дзундза, Л.Й. Межиловська [і ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12. – С. 346.
8. Структура і електричні властивості тонких плівок чистого і легованого вісмутом телуриду свинцю / Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза, М.А. Лоп'янюк [і ін.] // Журнал нано – та електронної фізики – 2012. – Т. 4, №2. – С. 02012-1–02012-5.
9. Секційні вакуумні нагрівачі для отримання парофазних конденсатів / Д.М. Фреїк, Я.С. Яворський, В.Ю. Потяк [і ін.] // Фізика і хімія твердого тіла – 2012. – Т. 13, – №2. – С. 509-511.
10. R.L. Petritz. Theory of an Experiment for Measuring the Mobility and Density of Carriers in the Space-Charge Region of a Semiconductor Surface // *Phy. Rev.* – 1958. – N 110. – P. 1254.

Надійшла до редакції 26.07.2013

Кахраманов К.Ш., Алескеров Ф.К., Кахраманов С.Ш., Насибова С.А.

Науково – виробниче об'єднання «Селен», просп. Г. Джавида 29А, Баку,
Азербайджан, AZ 1118, НАН АР

САМООРГАНІЗАЦІЯ НИЗЬКОРОЗМІРНИХ НАНОСТРУКТУР У ШАРУВАТИХ КРИСТАЛАХ ТИПУ $A_2^V B_3^{VI}$

Отримано матеріали з масивами наноострівців, гофрованими й східчастими структурами - нанонитками різних розмірів і густин розподілу. Описано механізм утворення перелічених вище наноструктур, пов'язаний з міграцією, коалесценцією й кластеруванням наноострівців у міжшаровому просторі нерозчиненої в шарах домішки й зверхстехіометричного надлишку, а також пов'язаний із впливом пластичної деформації при тиску теплової хвилі, що утворює гофровані структури. Виявлено одномірні канали протікання заряду, визначено перколяційний характер транспорту носіїв заряду в сітці відповідної густини розподілу квантових точок. Досягнуто збільшення термоелектричних характеристик наноструктурованих кристалів.

Ключові слова: нанонитки, кластерування, наноострівці, деформація, гофровані структури, одномірні канали, перколяція.

Materials with nanoisland arrays, corrugated and stepped structures-nanowires of different size and density have been obtained. A mechanism of formation of the above nanostructures has been described, which is due to migration, coalescence and clustering of nanoislands in the interlayer space of undissolved impurity and superstoichiometric excess, as well as due to plastic deformation effect under a pressure of thermal wave forming corrugated structures. Single-dimensional charge flow channels have been discovered, the percolation character of charge carrier transport in the network with respective quantum dot distribution density has been determined. The thermoelectric performance of nanostructured crystals has been improved.

Key words: nanowires, clustering, nanoislands, deformation, corrugated structures, single-dimensional channels, percolation.

Вступ

Збільшення ефективності термоелектричних матеріалів зниженням фононної складової теплопровідності, а також збільшенням значення коефіцієнта термоЕРС за допомогою підвищення густини станів поблизу рівня Ферми є на сьогодні інтенсивно досліджуваною темою. Одним зі шляхів у досягненні цієї мети є зниження розмірності складових частин термоелектрики, а саме використання квантових точок і ниток для ефективного розсіювання фононів на гранях цих наноструктур і використання специфічного розподілу в густині станів. Розміри й форми, а також склад наноструктур сильно впливають на електрофізичні характеристики матеріалу, й потрібно підбирати оптимальні для термоелектрики параметри, що пов'язано з розробкою технології матеріалів із заданими властивостями. Приміром, квантові точки, що самоорганізуються в міжшаровому просторі, ефективно розсіюють й обмежують поширення фононних мод, але

в той же час трансформація частини переносу в стрибковий вигляд зменшує рухливість носіїв заряду. Тому потрібно підібрати режим з обмеженням поширення фононів з одночасним ефективним переносом заряду. З метою рішення цих завдань нами застосовувалася технологія одержання наноструктурованих матеріалів з використанням ефектів самоорганізації низькорозмірних наноструктур методом росту кристалів з різним режимом швидкості, відпалу й теплових флуктуацій, а також термодифузійної інтеркаляції.

Щоб максимально збільшити термоелектричну добротність матеріалів, електронна провідність повинна бути можливо більшою за найменшої теплопровідності. Спосіб поліпшення термоелектричних властивостей – використання просторово-неоднорідних матеріалів з неоднорідностями, розміри яких порівнянні з характерними довжинами хвиль електронів (10-50 нм) або фононів (1нм), тобто лежать у нанометровій області. Теплопровідність може бути значно зменшена розсіюванням теплового потоку на границях розділу й треба підібрати такий режим, щоб поверхні розділу розсіювали фонони, але не електрони. Опис і розрахунок моделі такого квантового тунельного переносу подано у роботах [1, 2].

Кристали одержували методом вертикальної спрямованої кристалізації за градієнта температури $\Delta T=100$ град/см і швидкості кристалізації 1; 2 й 2.5 см/год. АСМ (атомно-силовий мікроскоп) зображення одержували на скануючому зондовому мікроскопі марки Solver Next. Рентгендифрактометричні дослідження поверхні (0001) проводилися на дифрактометрі фірми Philips Panalytical X'Pert Pro XRD.

Наноострівці, нанонитки, наносходинки й гофровані структури, дислокаційні центри грають визначальну квантово-механічну роль при локалізації й передачі заряду й тепла. Вибір таких високоефективних речовин повинен базуватися на знанні взаємозв'язку структура-властивість для сполук $A_2^V B_3^{VI}$ і їхніх твердих розчинів з міжшаровими строго орієнтованими наночастками.

Утворення цих структур зумовлене масопереносом й пластичною деформацією, що мають характер і закономірності, властиві організації подібних структур в інших твердотільних матеріалах.

Як відомо, у багатьох шаруватих кристалах наявний ефект виштовхування надлишку стехіометрії й домішки із шарів, що формують блоки кристала, у міжшаровий ван-дер-ваальсовий простір. Це самоочищення називається ефектом самоінтеркаляції [3]. Даний процес за деяких домішок може супроводжуватися зміною електричної активності. Самоорганізація нанорозмірних структур на поверхні міжшарового простору призводить до утворення елементів, що залежать за формою від сполуки, кількості домішки й температурного режиму дифузії й відпалу. У цьому контексті становлять інтерес шаруваті системи, ван-дер-ваальсові простори яких можуть служити нанореакторами [4, 5, 6] для формування різних нанофрагментів. Побудовування домішкових кластерів у масив квантових точок на поверхні (0001) кристала є цікавим з погляду керування властивостями матеріалу.

Результати і їхнє обговорення

Передбачувані шляхи дифузії часток й їхня агрегація, пов'язані із процесом заповнення домішками місць навколо дислокаційних сіток і вакантних вузлів, якими

можна вважати телуридні (селенові) вакансії, на ван-дер-ваальсовій поверхні (0001) (рис.1.) За рахунок активної взаємодії при відпаді навколо цих дислокаційних сіток накопичуються домішки, утворюючи наноб'єкти (рис.2) у тому числі й міжшарові наноструктурні елементи (МНСЕ). Дифузійні процеси у напрямку базової поверхні (0001) не тільки формують окремі наноструктурні елементи, але й з'єднують їх безперервним ланцюжком, утворюючи канали протікання заряду уздовж напрямку росту кристала.

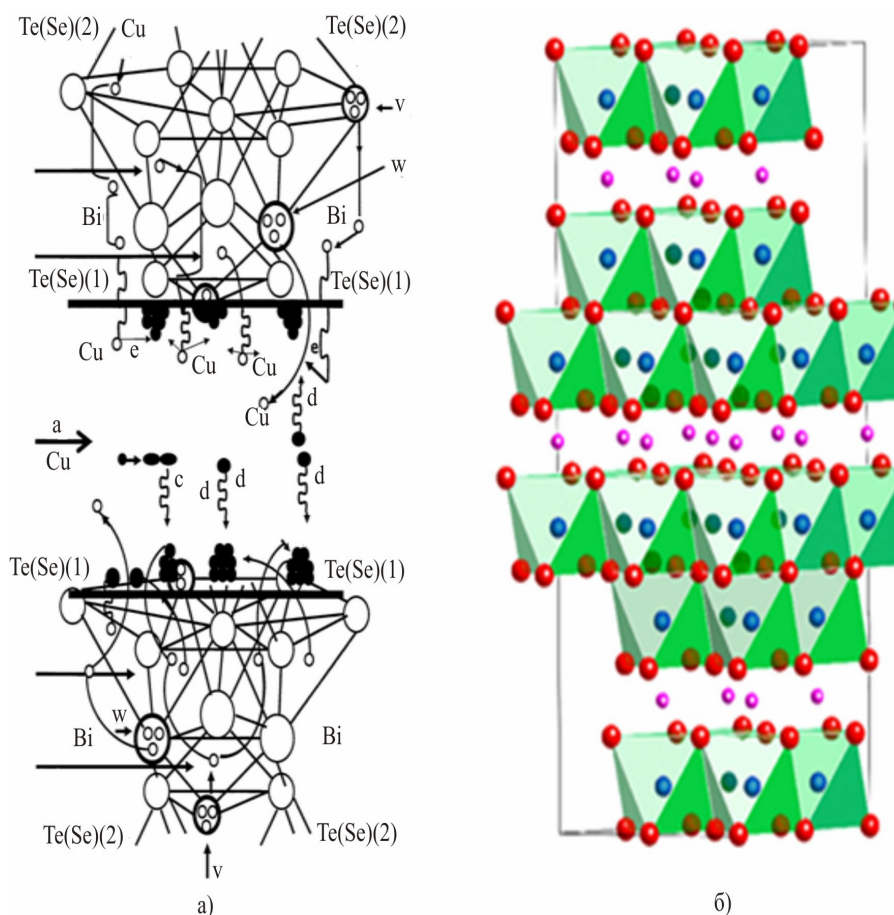


Рис.1. Схема шляхів агрегації МНСЕ Bi_2Te_3 легований – а) і інтеркальований міддю - б).

Ці структури за визначенням є надгратками із квантовими точками.

Квантові точки (наноострівки) і густину їхнього розподілу варто розглядати як один з факторів, що визначають поріг перколяції на гратці в площині (0001) $A_2^V B_3^{VI}$ <домішка> [7,8]. У шарі $Te^{(I)} - Te^{(I)}$ на ван-дер-ваальсовій поверхні, що має найбільшу «цілому», розміщені масиви наноострівців – деяка подоба квантових точок. У такий спосіб формуються нескінченно зв'язані структури, що складаються з окремих МНСЕ і з'єднані один з одним безперервним ланцюжком; при цьому по провідних каналах (зв'язках) через зв'язані МНСЕ може текти струм тунельного характеру. З утворенням надструктури в Bi_2Te_3 можливий екстремальний вигляд залежностей кінетичних властивостей від температури [6].

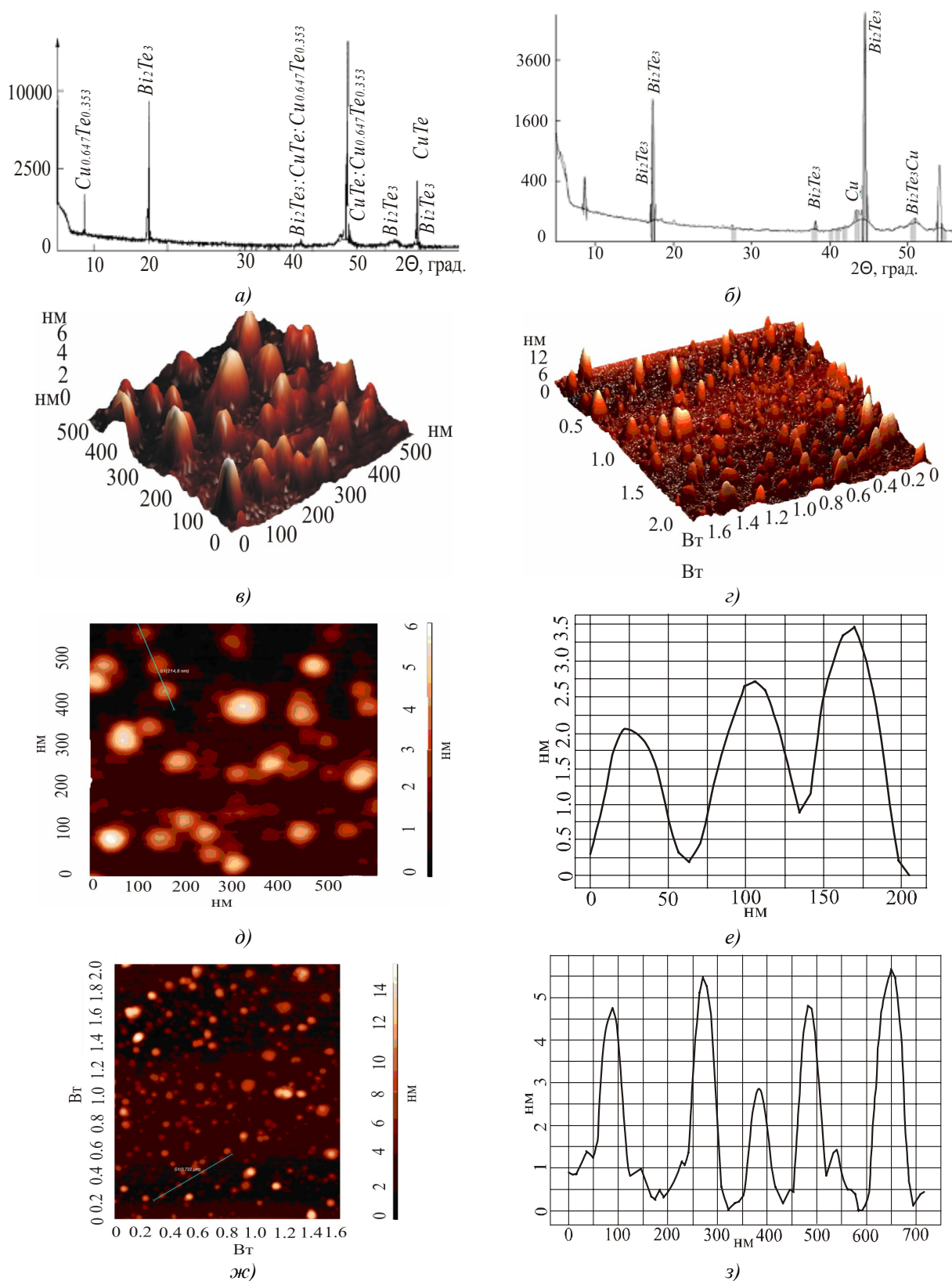


Рис.2. Рентгендифрактограма легованого міддю Bi_2Te_3 -а); рентгендифрактограма інтеркальованого міддю Bi_2Te_3 -б); 3D-ACM зображення $Bi_2Te_3<Cu>$ -в); 3D-ACM зображення інтеркальованого міддю Bi_2Te_3 -г); 2D-ACM-зображення $Bi_2Te_3<Cu>$ -д); профілограма легованого $Bi_2Te_3<Cu>$ -е); 2D-ACM-зображення інтеркальованого міддю Bi_2Te_3 -ж); профілограма інтеркальованого міддю Bi_2Te_3 -з).

Уздовж шарів між протилежними сторонами ґратки в просторі $Te^{(I)}-Te^{(I)}$ заряди можуть переноситися через масив nanoострівків, впливаючи на загальну густину електричного струму. Перколяційний ефект на поверхні (0001) Bi_2Te_3 , що є однією з будь-яких двох сторін шарів $Te^{(I)}-Te^{(I)}$, вплив рельєфу поверхні на поріг перколяції, що призводить до осциляції магнетоопору й змін кінетичних параметрів (рис. 3), являють певний інтерес.

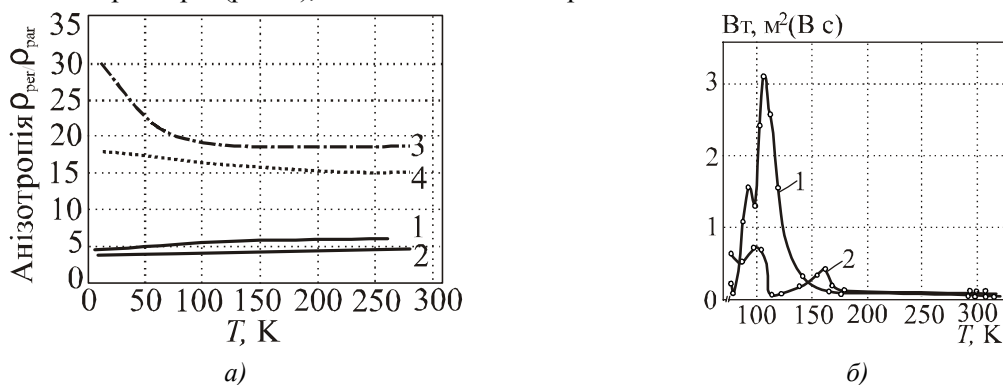


Рис.3 а) Температурні залежності анізотропії питомого опору монокристалів Bi_2Te_3 в області температур $5 < T < 300\text{K}$: 1– нелегований Bi_2Te_3 , 2- $Bi_2Te_3(\text{Cu})$, 3– $Bi_2Te_3(\text{Cu}, \text{In})$, 4– $Bi_2Te_3(\text{B})$;
 б) Температурні залежності рухливості носіїв заряду $Bi_2Te_3 < \text{Ni}, 0,5 \text{ мас. \%} >$ за $H \perp c \perp I$ (1) і $H \parallel c \perp I$ (2).

Поріг перколяції визначається густиною розподілу nanoострівків. Процес агрегації й перколяції МНСЕ в просторі $Te^{(I)}-Te^{(I)}$ подібний до моделі опису збирання перколяційного кластера на вільній ґратці (рис.4). У цій моделі передбачається, яка частка, що робить рух у просторі, стикаючись із кластером, з певною ймовірністю прилипає до нього. У найпростішій постановці у двовимірному просторі $Te^{(I)}-Te^{(I)}$ виходить так, що поверхня (0001) розглядається як квадратна ґратка (осередок). При цьому кожна частка пересувається в сусідню клітку випадковим чином. Якщо частка досягає границі $Te^{(I)}$, то вона або відбивається від неї, або осаджується в телуридних вакансіях і на дислокаційних сітках. Агрегатуючись, частка зупиняється й закріплюється в даній ґратці. Процес дифузії, триваючи, формує двовимірний поверхневий кластер перколяційного типу, що простирається уздовж базисної поверхні (0001). На певних стадіях МНСЕ виростають перпендикулярно площині (0001), що добре видно з АСМ-зображень в 3D-масштабі (рис.5-7). Процес коагуляції в просторі $Te^{(I)}-Te^{(I)}$ досягає свого піку, при якому дотичні один з одним МНСЕ поєднуються в єдину фрактальну поверхню вище порогу перколяції.



а) Квадратна ґратка з випадково зайнятими вузлами нижче порогу перколяції.

б) Квадратна ґратка з ймовірністю заняття вузлів, рівна порогу перколяції.

Рис.4. Модельовані квадратні ґратки з випадковими вузлами для порівняння з АСМ зображеннями поверхні (0001) кристалів.

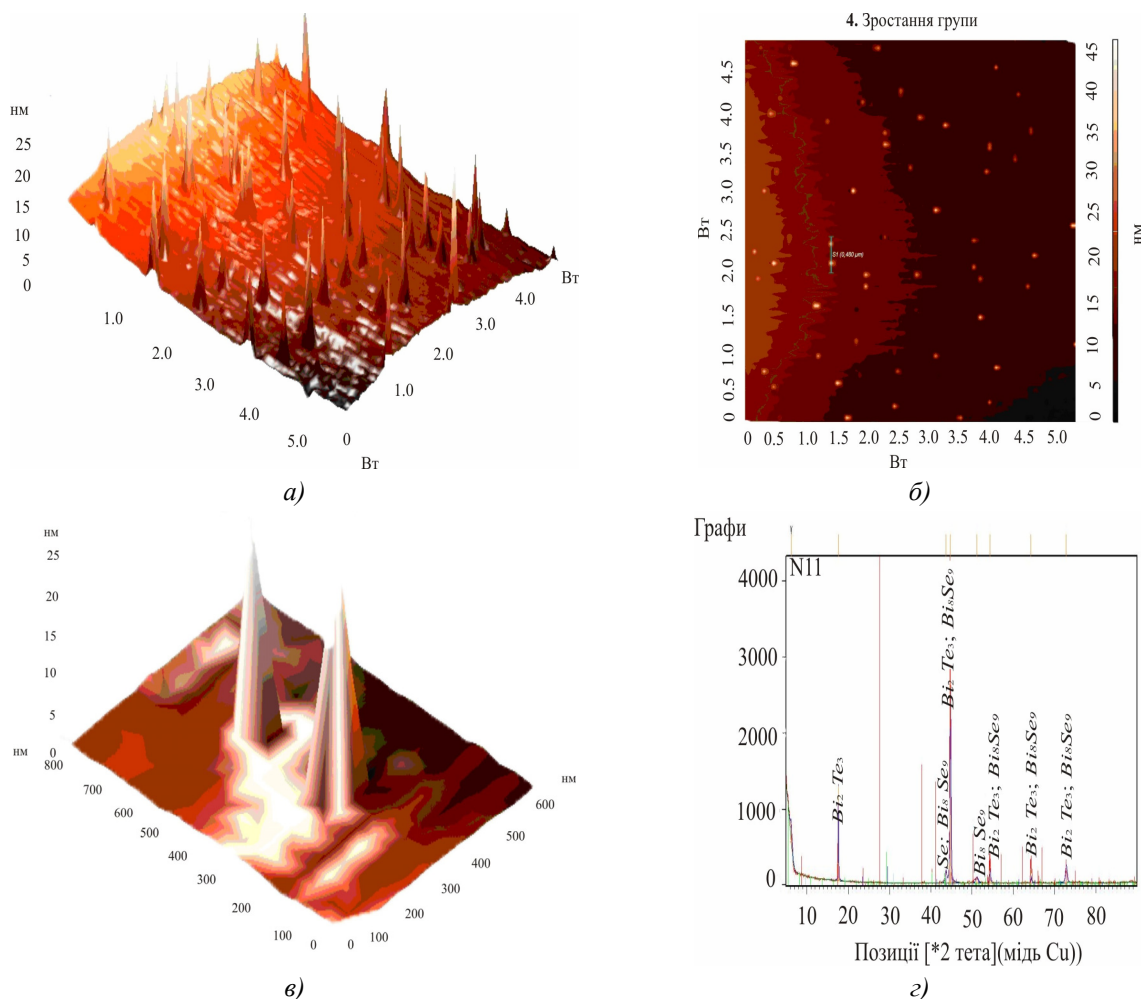
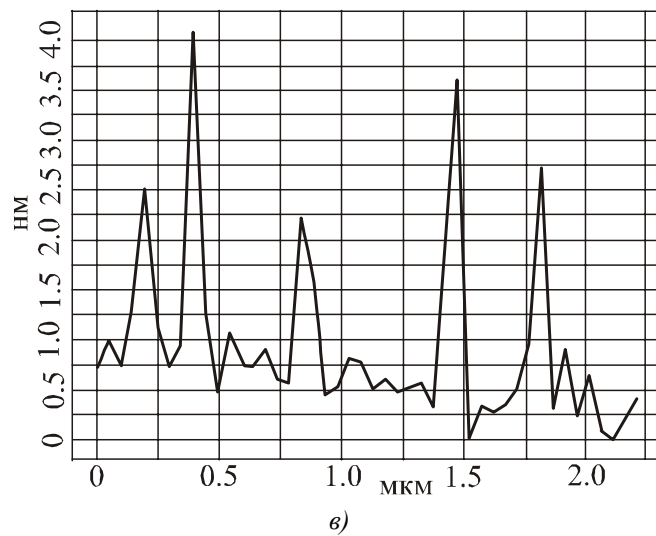
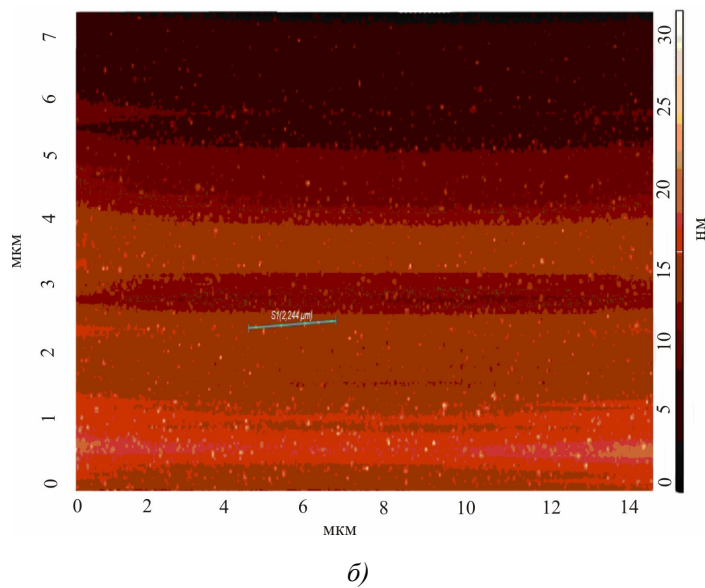
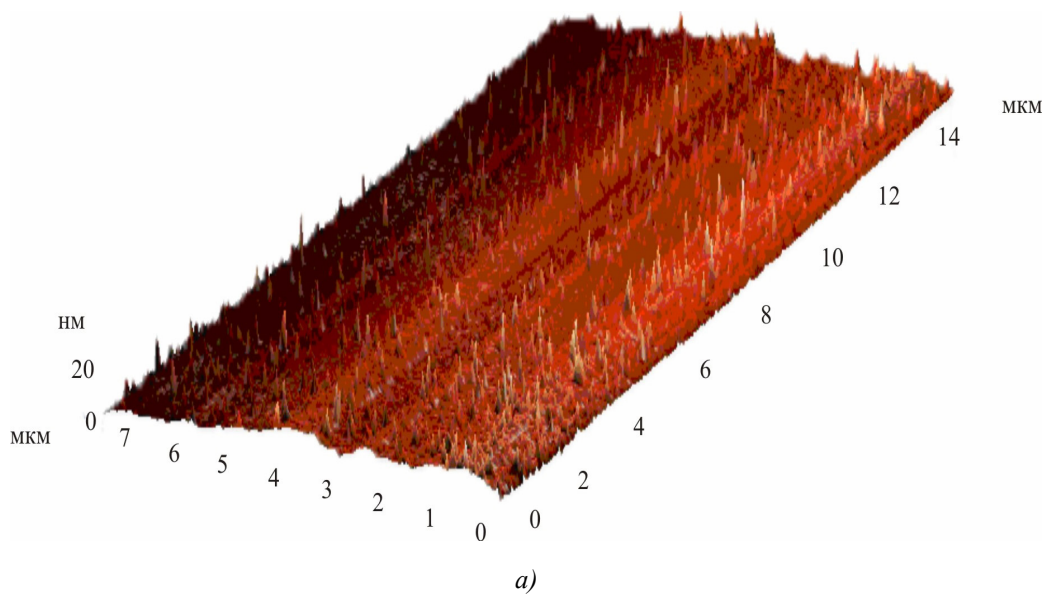


Рис.5. АСМ-зображення в 3D - масштабі легovanого $Bi_2Te_3<Se>$ -а); АСМ-зображення в 2D - масштабі $Bi_2Te_3<Se>$ -б); АСМ-зображення в 3D - масштабі фрагмента двох нанострівків Bi_2Te_3 в); рентгенодифрактограма $Bi_2Te_3<Se>$ зі слідами Se за $2\theta=440$ -г)

Матеріали з міжшаровими наноструктурами являють собою надгратки із квантовими точками (КТ), що складаються із кластерів домішки розмірами в кілька нанометрів. Якщо густина КТ більша відповідного порогу перколяції, то провідність у них здійснюється за допомогою одновимірних каналів дифузійним механізмом.

Нижче порога перколяції наноструктури володіють стрибковою провідністю, обумовленою тунелюванням електронів через бар'єри, поділяючі КТ. Перехід від стрибкової до дифузійного транспорту спостерігається зі зміною густини КТ і ступеня їхнього заповнення носіями заряду.

Основна причина утворення напружених острівців на поверхні – релаксація пружних напружень на краях шарів і взаємодія острівців за допомогою напруг, створюваних ними в кристалі. Форма КТ може значно змінюватися в процесі зарощування або постростового відпаду. Рис.8 демонструє кінцевий результат динаміки формування більших острівців з малих і сформованих із КТ лінійних утворень, які можна назвати квантовими нитками. Агреговані структури, з'єднані одна з одною безперервним ланцюжком кластерів, забезпечують тунелювання заряду по провідних каналах.



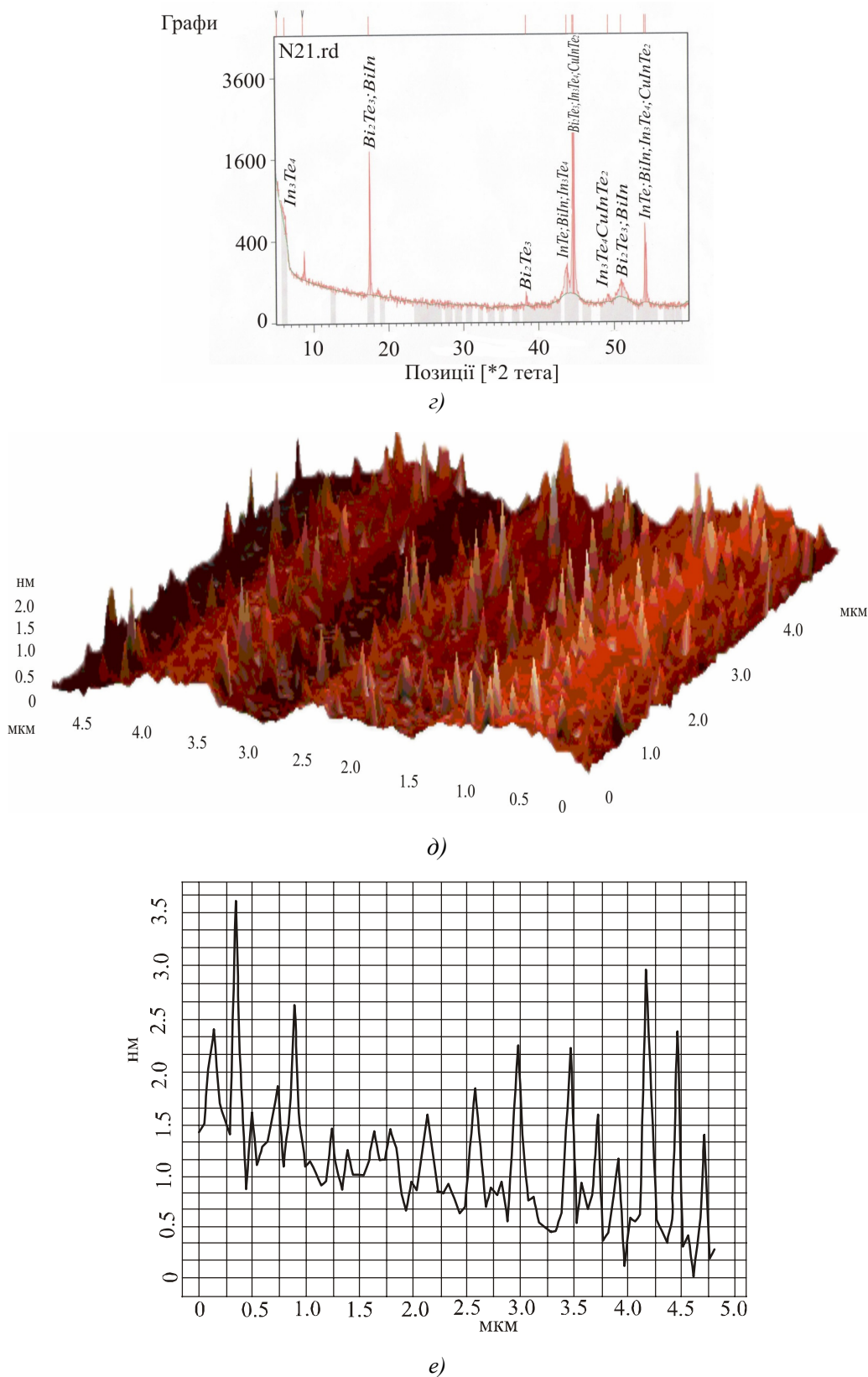


Рис.6. АСМ-зображення в 3D-масштабі в системі $Bi_2Te_3<In+Cu>$ -а); АСМ-зображення в 2D-масштабі в системі $Bi_2Te_3<In+Cu>$ -б); профілограма уздовж перетину, даного на рис.в); рентгенодифрактограма $Bi_2Te_3<In+Cu>$ -г); фрагмент АСМ-зображення в 3D- масштабі $Bi_2Te_3<In+Cu>$ -д) профілограма фрагмента $Bi_2Te_3<In+Cu>$ -е).

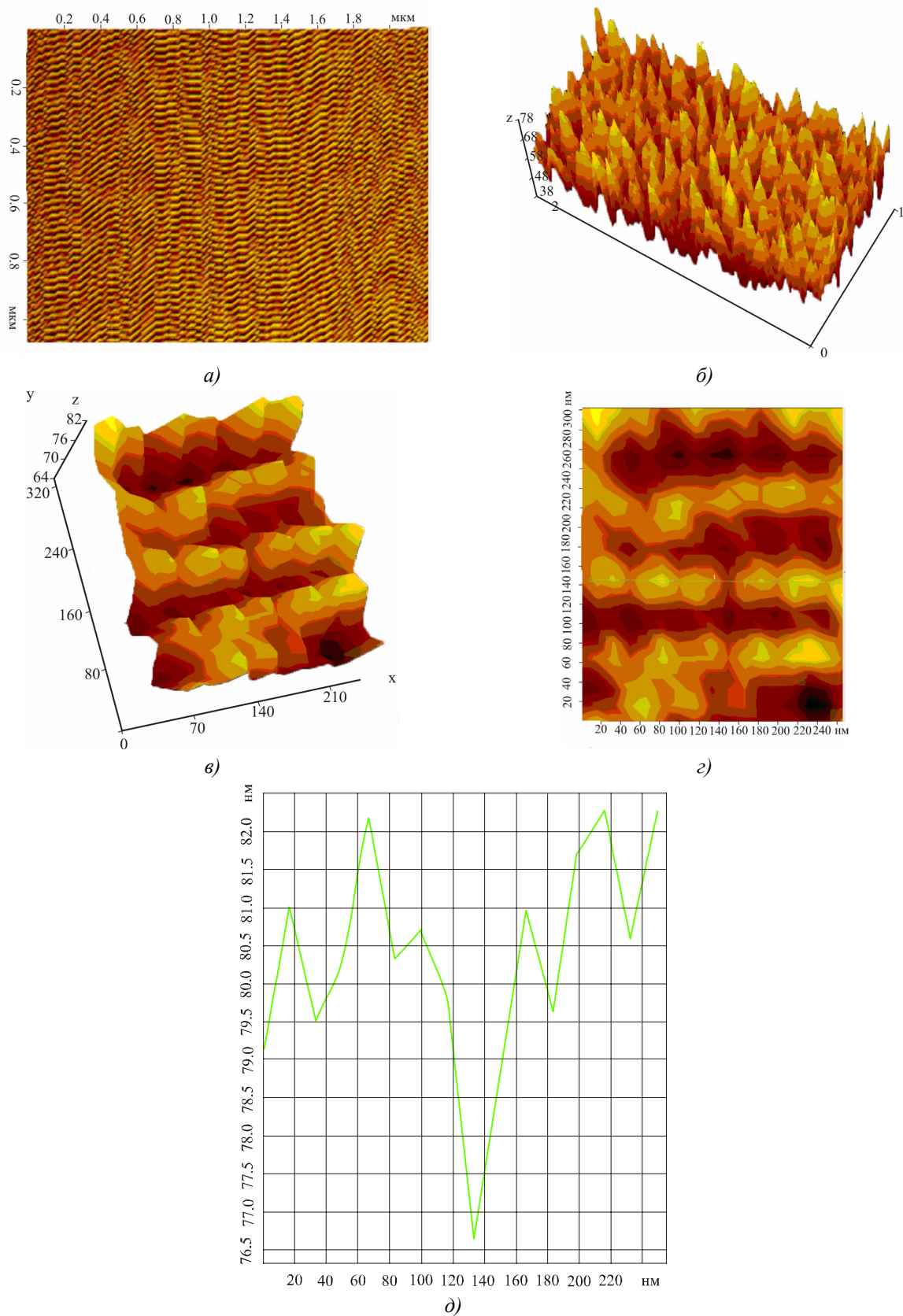


Рис.7. АСМ- зображення в 2D -масштабі $Bi_2Te_3<Ag>$ -а); АСМ- зображення в 3D -масштабі $Bi_2Te_3<Ag>$ -б); фрагмент АСМ-зображення в 3D масштабі $Bi_2Te_3<Ag>$ -в); фрагмент 2D зображення $Bi_2Te_3<Ag>$ -г); профілограма уздовж лінії (1) (див. рис. г) – д).

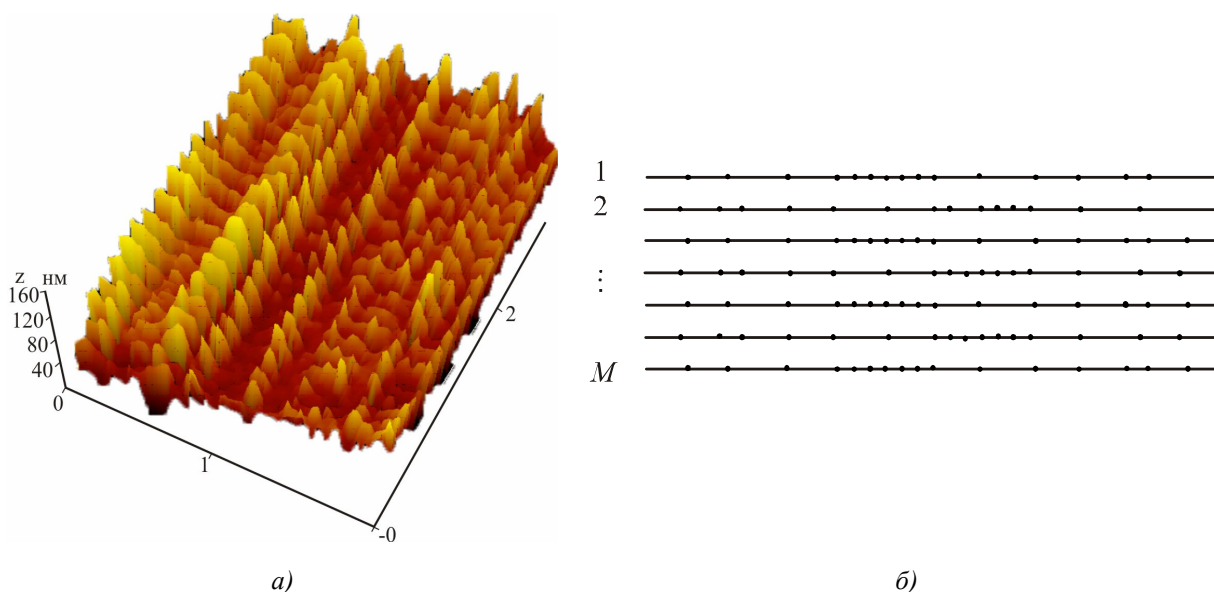


Рис.8. Bi_2Te_3 легований Ni: АСМ-зображення в 3D-масштабі $Bi_2Te_3<In+Cu>$ з паралельними каналами провідності.

Електронно-мікроскопічні зображення показали, що наноб'єкти формуються з наноострівців у процесі дифузії за температур вищих 500 К. Впроваджуючись головним чином у міжшаровий простір, домішки створюють об'ємні періодичні надструктури, що складаються з масивів наноострівців між шарами квінтетів, які внаслідок цього розсовуються й підсилюють анізотропію кристала. Це у свою чергу призводить до збільшення ролі "взгинних" коливань в теплових властивостях кристала. Про роль цього специфічного виду акустичних коливань і її поведіння в шаруватих кристалах відповідно до теорії Ліфшиця [9] повідомлялося в [10]. "Взгинна" гілка відповідає коливанням, що поширюються в площині шарів зі зсувами атомів у напрямку, перпендикулярному шарам, і дає основний внесок у теплопереніс з температурною залежністю, що має три різних характеру, і чим більша анізотропія кристала тим значніша її роль в "мембранному" ефекті (росту частот "взгинних" коливань з розтягуванням шарів), що призводить до негативного теплового розширення в площині шарів. Спостережувані нами аномалії кінетичних параметрів відбувалися в області лінійного температурного росту теплоємності, де домінує внесок "взгинної" гілки. Розсіювання цієї фононної гілки в основі КТ, які хімічно пов'язані із квінтетами, призводить до термалізації рівнів КТ із наступним тунелюванням. Ця область, де теплоємність $C \sim T^2$, а температурний ріст коефіцієнта теплопровідності $\chi \sim T^{2+x}$ (де x може визначатися процесами тунелювання, тобто розмірами й густиною КТ) відзначається як область теплової аномалії. Відзначимо, що спад ґраткової теплопровідності в цій області може трохи компенсуватися посиленням теплопровідності тунельного струму. Термоелектрична ефективність цих зразків на 15% вища ніж нелегованих, мабуть, за рахунок зниження загальної теплопровідності композита "квінтетні шари - МНСЕ" збільшенням ролі розсіювання фононів шарів на границях розсунутих шарів і МНСЕ. У цих процесах домінують фонони, що відповідають взгинним коливанням, які мають квадратичний вигляд дисперсії.

Ангармонічні коливання структуроутворюючих атомів шарів є одним з факторів, що дозволяють вести відносно рівномірний лінійний ріст кристала. При посиленні тиску

пружного напруження, створюваного тепловою хвилею, відбувається порушення лінійного порядку вибудовування, й квінтетні шари деформуються, утворюючи періодичний розподіл складок (рис.9, 10).

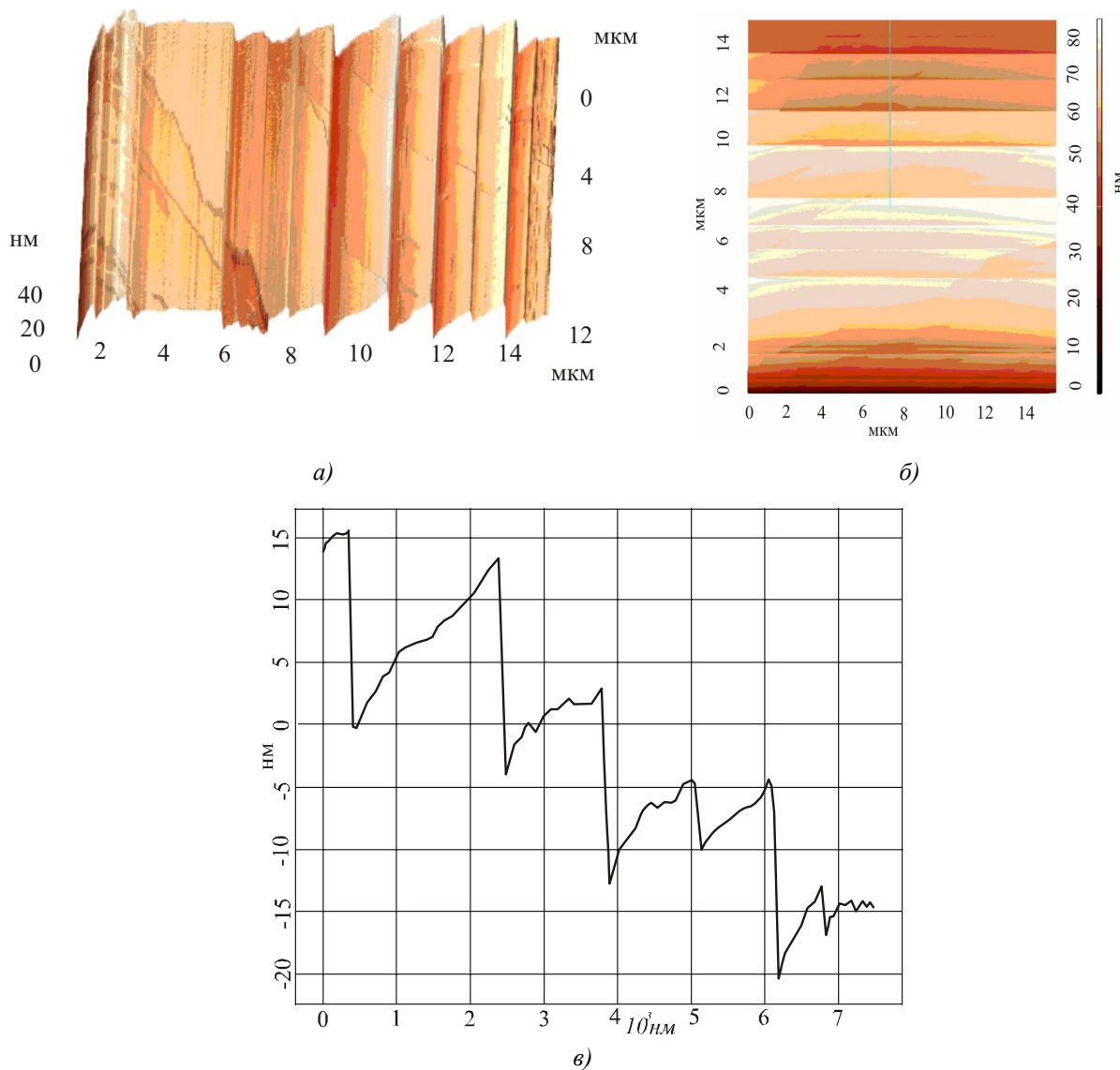


Рис.9. Гофровані структури $Vi_2Te_3<Ni>$: АСМ – зображення поверхні в 3D масштабі – а);
 поверхня в 2D масштабі -б); профілограма зрізу на рис.б - в).

Величина теплового імпульсу формує пружну деформацію й з перевищенням деякої критичної стискаючої напруги квінтетні шари вибудовуються в гофровані структури, що послабляє стискаючу напругу. Це відбувається зі збільшенням швидкості росту кристала в 2 й 2.5 раза. Довжина хвилі складок визначається пружними характеристиками й товщиною квінтетних шарів. Метод розрахунку залежності товщини деформованого шару від періоду хвилі [11] може допомогти визначити кількість квінтетних шарів у гофрованій структурі. Зміна середньої «довжини хвилі» λ , що відповідає складкам, була описана простою статичною залежністю $\lambda(x) \sim x^m$. Досліджувані матеріали відрізнялися один від другого величиною m . Щоб коректно описати їхні властивості, було введено поняття рінклону — структурного елемента, багаторазове повторення якого характеризує всю сукупність складок.

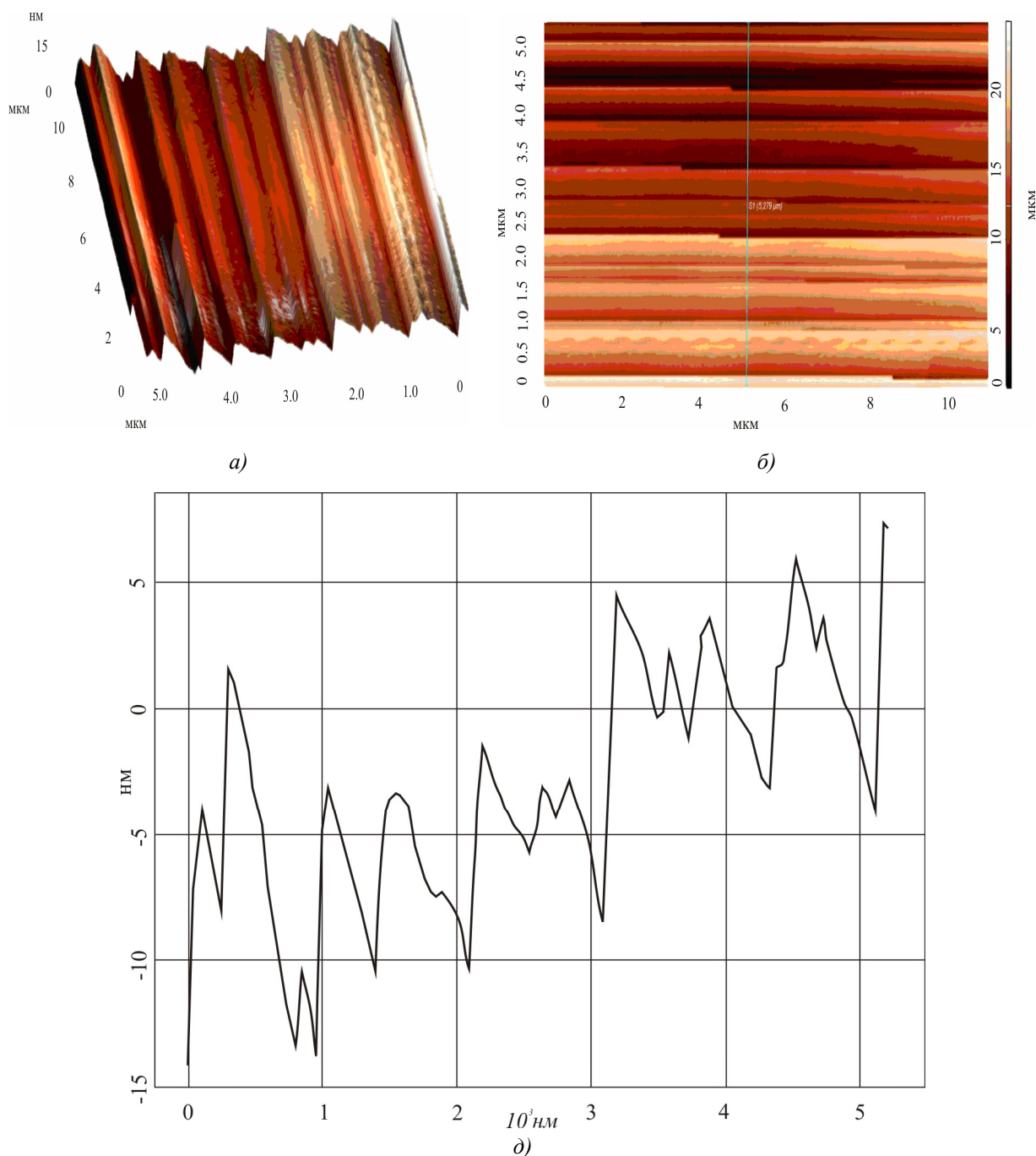


Рис.10. Гофровані структури $Bi_2Te_3<Se>$: АСМ – зображення поверхні в 3D масштабі – а);
поверхня в 2D масштабі – б); профілограма зрізу на рис.б. – в).

Окремий рінклон відповідає за перехідну область, у якій дві складки з «довжиною хвилі» λ поєднуються з утворенням більшої. Кожному рінклону при цьому відповідає деякий розмір L , обумовлений характеристиками матеріалу й значенням λ .

У цьому випадку може використатися вираз, що має вигляд $\lambda(x)/h \sim (E \cdot h/T)^{0,25} \cdot (x/h)^{0,5}$, де h — товщина шару, E — модуль Юнга, а величина T характеризує розтягуючу силу.

Одержання складок потрібного розміру прямо пов'язане з температурою фронту кристалізації, підвищення її приводить до посилення в'язкості ділянки, що кристалізується, й зменшення здатності акумуляції пружної енергії, від чого висота структури зменшується.

Таким чином, довжина хвилі складки і її висота в дуже малому діапазоні корелюють із температурою фронту кристалізації.

Слід зазначити, що отримані результати погоджуються з теоретичними дослідженнями авторів [12-14].

Висновок

Отримано матеріали з масивами наноострівців, гофрованими й східчастими структурами - нанонитками, різних розмірів і густин розподілу. Описано механізм утворення перелічених вище наноструктур, пов'язаний з міграцією, коалесценцією й кластеруванням наноострівців у міжшаровому просторі не розчиненої в шарах домішки й надстехіометричного надлишку, а також пов'язаний із впливом пластичної деформації, що з тиском теплової хвилі утворює гофровані структури. Виявлено одномірні канали протікання заряду, визначений перколяційний характер транспорту носіїв заряду в сітці відповідної густини розподілу квантових точок.

Література

1. Термоэлектрическая добротность объемных наноструктурированных композитов с распределенными папараметрами. / А.А. Снарский, А.К. Сарычев, И.В. Безсуднов [и др.] // ФТП. – 2012 – Т.46 – В.5. – С. 677-683.
2. Булат Л.П. Влияние туннелирования на термоэлектрическую эффективность объемных наноструктурированных материалов. / Л.П. Булат, Д.А. Пшеная–Северин // ФТТ – 2010 – Т. 52. – В. – 3. – С.452-458.
3. Кахраманов С.Ш. Самоинтеркаляция в $Bi_2Te_3<Cu>$. / С.Ш. Кахраманов // Неорг. материалы. 2008. – Т.44. – В.1. – С. 17-25.
4. Алескеров Ф.К. Влияние межслоевых металлических нанофрагментов на кинетические свойства $Bi_2Te_3<Cu, Ni>$ / Ф.К. Алескеров, С.Ш. Кахраманов // Металлофизика новейшие технологии, 2008. – Т.30. – №11, С. 1465-1477.
5. Термоэлементы для электрогенераторов на основе халькогенидов висмута и сурьмы с межслоевыми наноструктурами. / Ф.К. Алескеров, С.Б. Багиров, С.Ш. Кахраманов [и др.] // Transactions of Azerbaijan National Academy of of Sciences: series of physical-mathematical and technical sciences. Physics and Astronomy. 2010, №5, p. 52-55.
6. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . / Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов // М.: Наука, 1972. – 319 с.
7. Алескеров Ф.К. Перколяционный эффект в кристаллах Bi_2Te_3 , легированных медью или никелем / Ф.К. Алескеров, К.Ш. Кахраманов, С.Ш. Кахраманов // Неорганические материалы. 2012. – Т.48. – №5. – С. 41-45
8. Алескеров Ф.К. Процесс перколяции в системе $Bi_2Te_3-In_2Se_3$. / Ф.К. Алескеров, К.Ш. Кахраманов, С.Ш. Кахраманов // Transactions of Azerbaijan National Academy of of Sciences: series of physical-mathematical and technical sciences. Physics and Astronomy. 2010. – № 2. – p.25-33.)
9. Лифшиц И.М. О тепловых свойствах цепных и слоистых структур при низких температурах / И.М. Лифшиц //ЖЭТФ. – 1952. – Т.22, В.4. – С.475-486.

10. О роли изгибных колебаний в процессах теплопереноса в слоистых кристаллах. / Н.А. Абдуллаев, Р.А. Сулейманов, М.А. Алджанов [и др] // ФТТ. – 2002. – Т.48. – №4. – С.1775-1779.
11. H.Vandeparre, M.Pineirua, F.Brau, B.Roman, J.Bico, C.Gay, W.Bao, C.N.Lau, P.M.Reis, P.Damman. Wrinkling Hierarchy in Constrained Thin Sheets from Suspended Graphene to Curtains. //Phys. Rev. Lett. 106, 224301 (2011), issue 22 / (arXiv:1012.4325v2 (2010).
12. Наноструктурированные гибридные структуры на основе $A_2^V B_3^{VI}$ <примесь> / К.Ш. Кахраманов, А.М. Пашаев, Б.Г. Тагиев [и др] // Термоэлектричество 2011. – №2. – С.34-44.
13. Рогачева Е.И. Перколяционные эффекты и термоэлектрическое материаловедение / Е.И. Рогачова // Международный журнал «Термоэлектричество»- 2007. – №2. – С.64.
14. Объемные наноструктурные термоэлектрики на основе теллурида висмута / Л.П. Булат, В.Т. Бублик, И.А. Драбкин [и др] // Термоэлектричество. – 2009. – №3. – С.70-75.

Надійшла до редакції 20.02.2013

УДК 537.322.11

Анатичук Л.І., Мочернюк Ю.М., Прибила А.В.

Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна

ПРО СОНЯЧНІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ ЕНЕРГІЇ

Викладено результати комп'ютерного проектування сонячного термоелектричного генератора з концентратором сонячної енергії, стінки якого одночасно виконують функцію відводу тепла від гарячих спаїв термоелектричного перетворювача енергії. За допомогою технології об'єктно-орієнтованого комп'ютерного моделювання отримано розподіли електричного потенціалу й температури в термоелектричному генераторі з урахуванням температурних залежностей кінетичних коефіцієнтів матеріалів, а також контактних опорів. Розраховано конструкцію термоелектричного перетворювача, що забезпечує оптимальний режим перетворення сонячної енергії в електричну, з ККД генератора 4.67 %. Вартість отриманої таким перетворювачем електричної енергії становить 0.5 \$/Вт, що робить його конкурентноздатним на ринку сонячних перетворювачів енергії.

Ключові слова: сонячної енергії, термоелектричний генератор, комп'ютерне моделювання.

Results of computer design of a solar thermoelectric generator with a solar energy concentrator whose walls serve for rejection of heat from the hot junctions of a thermoelectric energy converter have been presented. With the aid of object-oriented computer simulation the distributions of electric potential and temperature in a thermoelectric generator with regard to temperature dependences of the kinetic coefficients of materials, as well as contact resistances have been obtained. Design calculation of a thermoelectric converter has been made assuring optimal mode of solar into electric energy conversion which yielded the generator efficiency of 4.67 %. The cost of electric energy power generated by such a converter is 0.5 \$/W, which makes it competitive in the market of solar energy converters.

Key words: solar energy, thermoelectric generator, computer simulation.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. Створення альтернативних поновлюваних джерел енергії – на сьогодні одне з найактуальніших завдань, оскільки сприяє рішенню екологічних проблем термального забруднення Землі, які ведуть до змін її клімату.

Сонце – найбільше джерело поновлюваної енергії на Землі. Воно випромінює $4 \cdot 10^{23}$ кВт енергії, з неї на Землю потрапляє приблизно 10^{14} кВт. При цьому 1 м^2 площі, перпендикулярній сонячним променям, отримує всього приблизно 1 кВт енергії [1]. Така густина сонячного випромінювання недостатня для одержання необхідних перепадів температур у термоелектричних перетворювачах енергії. У такому випадку доцільним є застосування спеціальних концентраторів сонячної енергії у вигляді параболоїдів,

відбивачів Френеля або сукупності плоских дзеркал [1]. В свою чергу для термоелектричних перетворювачів характерний високий ресурс роботи й надійність, що робить їхнє використання в сукупності із сонячними концентраторами перспективним [2, 3].

Аналіз літератури. Перші сонячні термоелектричні генератори (СТЕГ) були виготовлені наприкінці XIX сторіччя. Серед них розроблений російським астрономом В. К. Цераським генератор, що запускав у дію електричний дзвінок [1].

У 50-х роках XX сторіччя у зв'язку з появою нових матеріалів для термопар ($p\text{-Zn-Sb}$, $n\text{-Bi-Sb}$) інтерес до можливості прямого перетворення сонячної енергії в електричну зріс [1, 4, 5]. Використання як концентратора теплової енергії плоского колектора у вигляді почорненої мідної пластини дало можливість досягти ККД генератора близько 1.05 % [3]. Генератор з оптичним концентратором, що фокусував сонячне випромінювання на гарячі спаї термопар, досяг ККД 3.35 % [4]. Сучасні розробки сонячних термоелектричних генераторів [4-9] виконані як з оптичними концентраторами сонячної енергії, так і без них. У роботі [6] наведено теоретичні й експериментальні дослідження STEG із плоским концентратором теплової енергії. Автори роботи стверджують, що їм удалося досягти ККД генератора 4.6 %.

Мета пропонованої роботи є комп'ютерне проектування сонячного термоелектричного генератора з концентратором сонячної енергії, стінки якого одночасно виконують функцію відводу тепла від гарячих спаїв термоелектричного перетворювача енергії, для досягнення максимальної ефективності й мінімальної собівартості термоелектричного перетворення енергії, що зробить STEG конкурентноздатним на ринку сонячних перетворювачів енергії.

Фізична, математична й комп'ютерна моделі STEG

Ефективність роботи термоелектричного генератора визначається як ККД термоелектричних модулів, так і ККД перетворення енергії сонячного випромінювання в теплову. Оптимізація конструкції STEG у цьому випадку складалася в максимальному зменшенні теплових втрат і забезпеченні температурних умов для реалізації максимального ККД термоелектричного перетворювача [1].

Конструкція сонячного термоелектричного генератора містить три основних елементи: перетворювач сонячного випромінювання в теплову енергію, термоелектричний перетворювач і пристрій для відводу тепла [1].

Як концентратор випромінювання використано параболоїд із дзеркальною поверхнею. Приймальною поверхнею генератора виступає виконаний у вигляді зрізаної кулі комутаційний провідник гарячих спаїв термоелектричного перетворювача. (рис. 1). Холодні спаї термопари перебувають у тепловому контакті з параболоїдом, що одночасно є холодним теплообмінником. Для захисту від атмосферного впливу внутрішня частина параболоїда ізольована захисним склом [12].

СТЕГ працює в такий спосіб. Сонячне випромінювання проникає крізь скляну захисну поверхню 1, потрапляє на дзеркальну поверхню параболічного концентратора 2, відбивається й фокусується на комутації 3, де перетворюється в теплову енергію. Частина тепла, що проходить через термоелектричний перетворювач 4, перетворюється в електричну енергію. Тепло від холодних спаїв термопари розсіюється на параболічному концентраторі 2, що виступає й холодним теплообмінником.

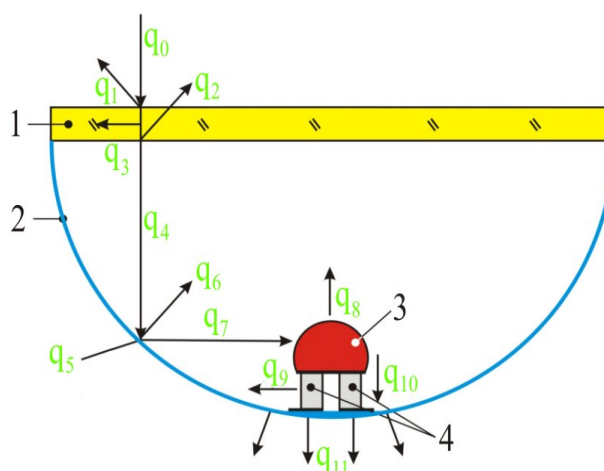


Рис. 1. Фізична модель СТЕГ.

1 - захисне скло, 2 - сонячний параболічний концентратор, 3 - комутація термоелектричного перетворювача, 4 – термоелектричний перетворювач енергії.

На рис. 1 q_0 – потік сонячного випромінювання, що потрапляє на захисне скло, q_1 - випромінювання, яке відбивається від зовнішньої поверхні скла, q_2 – випромінювання, що відбивається від внутрішньої поверхні скла, q_3 – випромінювання, що поглинається склом, q_4 – випромінювання, що проникло через скло, q_5 – тепло, що поглинається концентратором, q_6 – тепло, що губиться на внутрішній стороні концентратора шляхом вільної конвекції й випромінювання, q_7 – випромінювання, що фокусується на комутації гарячих спаїв, q_8 – втрати тепла на приймальній поверхні, q_9 – втрати тепла конвекцією й випромінюванням на бічній поверхні термопари, q_{10} – тепло, що протікає через термопару, q_{11} – потік тепла, що виділяється від зовнішньої поверхні концентратора вільною конвекцією й випромінюванням.

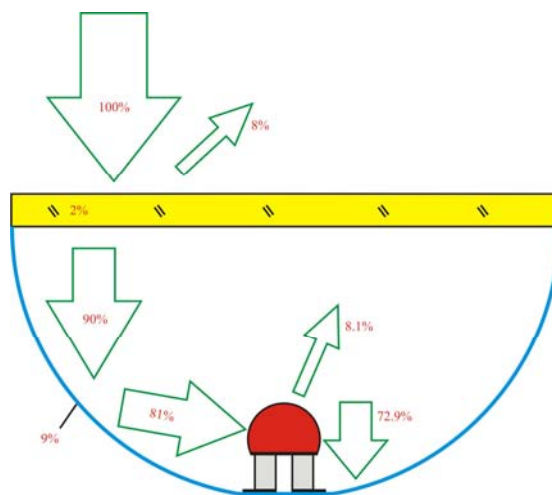


Рис. 2. Втрати енергії на елементах конструкції СТЕГ.

Теоретичні розрахунки показали, що втрати сонячної енергії на елементах конструкції СТЕГ такі:

- 8 % енергії відбивається від поверхні скла;
- 2 % поглинається склом;
- 9 % поглинається алюмінієвим концентратором;
- 8.1 % відбивається від приймальної поверхні термопарного елемента;

- 72.9 % енергії проходить через вітки термопари.

Для спрощення завдання потоки $q_1 - q_3$ не враховувалися, у розрахунках використані відомі характеристики проникнення скла, без врахування поглиненого тепла q_3 , що йде на його розігрів. Також вважалося, що в об'ємі, який обмежує захисне скло й дзеркало, перебуває повітря.

Для знаходження розподілу температури в СТЕГ необхідно розв'язати рівняння теплопровідності

$$q = \nabla(-\kappa \cdot \nabla T), \quad (1)$$

де κ – теплопровідність, ∇T – градієнт температури й q – тепловий потік.

Граничні умови:

– на дзеркальній поверхні концентратора

$$q = \varepsilon_1 \cdot q_4 - \alpha \cdot \Delta T_1 + \varepsilon_1 \cdot (G_1 - \sigma \cdot T_1^4), \quad (2)$$

де ε_1 – ступінь чорної внутрішньої сторони концентратора, α – коефіцієнт тепловіддачі, ΔT_1 – різниця температур між внутрішньою стороною концентратора й навколишнім середовищем, σ – постійна Больцмана, T_1 – температура внутрішньої сторони концентратора,
– на приймальній поверхні

$$q = q_7 \cdot (2 \cdot \varepsilon_2 - 1) - \alpha \cdot \Delta T_2 + \varepsilon_2 \cdot (G_2 - \sigma \cdot T_2^4), \quad (3)$$

де ΔT_2 – різниця температур між приймальною поверхнею й навколишнім середовищем, T_2 – температура приймальної поверхні, ε_2 – ступінь чорноти приймальної поверхні.

– на границях теплового контакту комутації з вітками термопари

$$q = \kappa \cdot \frac{\Delta T_4}{l}, \quad (4)$$

де κ , l – теплопровідність і висота віток термопари, ΔT_4 – різниця температур між гарячим і холодним спаєм термопари.

– на границях бічних поверхонь віток термопари й навколишнім середовищем

$$q = \alpha \cdot \Delta T_3 + \varepsilon_3 \cdot \sigma \cdot (G_3 - \sigma \cdot T_3^4), \quad (5)$$

де ΔT_3 – різниця температур між бічною поверхнею термопари й навколишнім середовищем, T_3 – температура бічної поверхні термопари, ε_3 – ступінь чорноти бічної поверхні термопари;

– на зовнішній поверхні концентратора

$$q = \alpha \cdot \Delta T_5 + \varepsilon_4 \cdot \sigma \cdot (T_5^4 - T_0^4), \quad (6)$$

де ΔT_5 – різниця температур між зовнішньою стороною концентратора й навколишнім середовищем, ε_4 – ступінь чорноти зовнішньої сторони концентратора, T_5 – температура

концентратора, T_0 – температура навколишнього середовища, G – вхідний тепловий потік випромінювання для кожної окремої границі

$$G = G_m + F_{amb} \sigma T_{amb}^4, \quad (7)$$

де G_m – величина випромінювання від інших границь елементів конструкції, F_{amb} – фактор поля зору, рівний частині поля зору, що не підпадає під дію інших поверхонь, T_{amb} – температура у віддаленій точці в напрямках, включених до F_{amb} .

Знаходження розв'язку рівняння (1) із граничними умовами (2-6) являє собою складне завдання, аналітичні розв'язки якого мають занадто громіздкий вигляд і не підлягають аналізу. [13]

Для рішення поставленого завдання було використано комп'ютерну програму мультифізичесно об'єктно-орієнтованого моделювання Comsol Multiphysics [14]. Створена при її допомозі комп'ютерна модель сонячного термоелектричного генератора дала можливість здійснити розрахунки його фізичних полів, визначити основні енергетичні характеристики й провести оптимізацію конструкції СТЕГ.

Комп'ютерна модель СТЕГ (рис. 1) складається з алюмінієвого параболічного концентратора (дзеркала) 2, почорненої мідної приймальної площадки 3, що являє собою зрізану кулю, і термопари 4. Холодні спаї термопари перебувають у тепловому контакті з параболічним концентратором, що утворює холодний теплообмінник.

Комп'ютерне моделювання здійснювалося з такими початковими умовами: густина сонячного випромінювання – 1000 Вт/м^2 , температура навколишнього середовища – 300 К . Відвід тепла від холодного теплообмінника здійснювався шляхом вільної конвекції й випромінювання в навколишнє середовище. Відповідно до реальних фізичних й оптичних властивостей [15 16] елементів конструкції сонячного термоелектричного генератора узяті такі значення коефіцієнтів поглинання й відбивання, а саме: коефіцієнт пропускання скла становить 0.9 , коефіцієнт відбивання алюмінієвого дзеркала – 0.9 , ступінь чорноти приймальної площадки ϵ_2 й зовнішньої сторони параболічного концентратора ϵ_4 – 0.9 , ступінь чорноти бічної поверхні віток термопари ϵ_3 й внутрішньої поверхні концентратора ϵ_1 – 0.1 . Як термоелектричний матеріал використано стандартний термоелектричний матеріал на основі Bi_2Te_3 (рис. 3) [17, 18]. Оптимізація конструкції СТЕГ проводилася по діаметру параболічного концентратора D , товщині концентратора d і по тепловому опору термопари. Як початкове значення D було обрано 20 мм , оскільки саме за такого діаметра фокус залишався під захисним склом. Збільшення діаметра концентратора D відбувалося таким чином, щоб фокус параболоїда залишався незмінним. Початкове значення товщини концентратора $d = 0.2 \text{ мм}$.

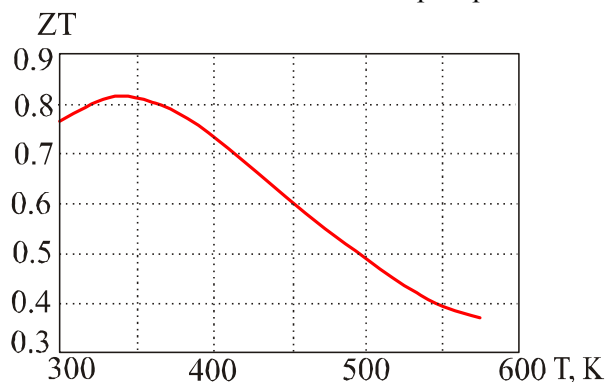


Рис. 3. ZT термоелектричного матеріалу на основі Bi_2Te_3 .

Для кожного варіанта конструкції оптимізувалась площа поперечного перерізу (тепловий опір) віток термопари таким чином, щоб забезпечити гарячу температуру на рівні 300°C, оскільки саме за цієї температури досягається максимум ККД для обраного термоелектричного матеріалу.

Результати оптимізації

У результаті комп'ютерного моделювання було отримано значення температури на холодних спаях термопари СТЕГ (рис. 4), розподілу температур на холодному теплообміннику (рис. 5), а також значення ЕРС й електричної потужності. Розраховано значення ККД сонячного термоелектричного генератора для різних значень діаметрів і товщини параболоїда (рис. 6). Встановлено, що ККД СТЕГ досягає 4.65 %. Також досліджено вплив контактних електричних опорів, що призводить до зниження енергетичних характеристик СТЕГ на 8 %.

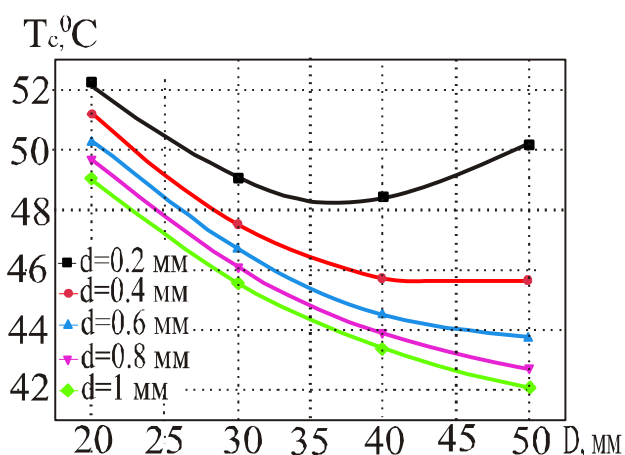


Рис. 4. Графік залежності холодної температури T_c на термопарі від діаметра концентратора для різних його товщин d .

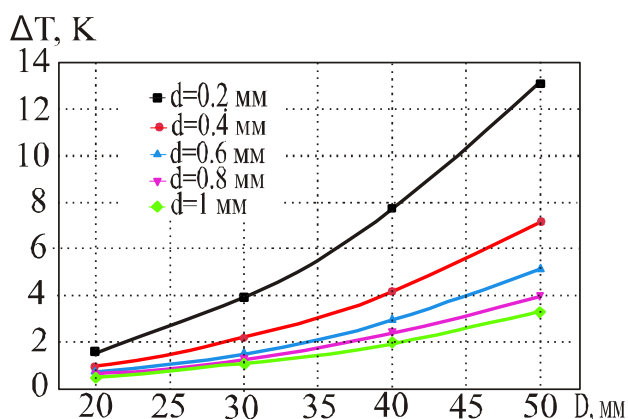


Рис. 5. Графік залежності ΔT між центром і краєм алюмінієвого концентратора від його діаметра для різних товщин концентратора d .

Зроблено оцінку економічних показників генератора. На рис. 7 наведено графіки залежності вартості 1 Вт генерованої СТЕГ електричної потужності від його геометричних розмірів. Як видно з графіка, за товщини концентратора 0.2 мм для діаметрів концентраторів D

від 20 до 35 мм його вартість становить приблизно 0.5 \$/Вт. Такі показники роблять СТЕГ конкурентноздатним на ринку сонячних перетворювачів енергії.

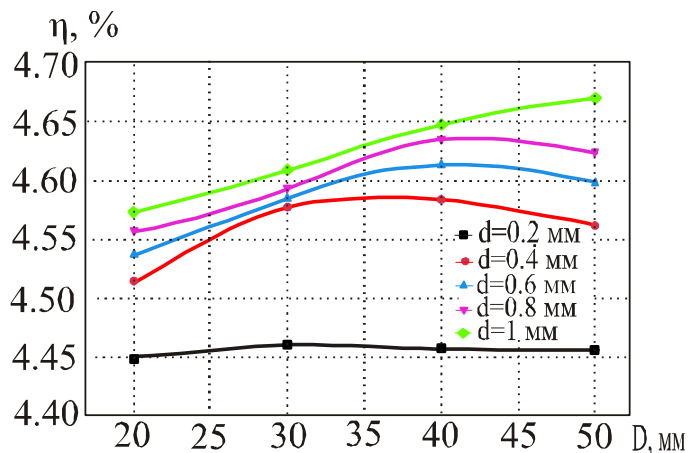


Рис. 6. Графік залежності ККД СТЕГ від діаметра концентратора для його різних товщин d .

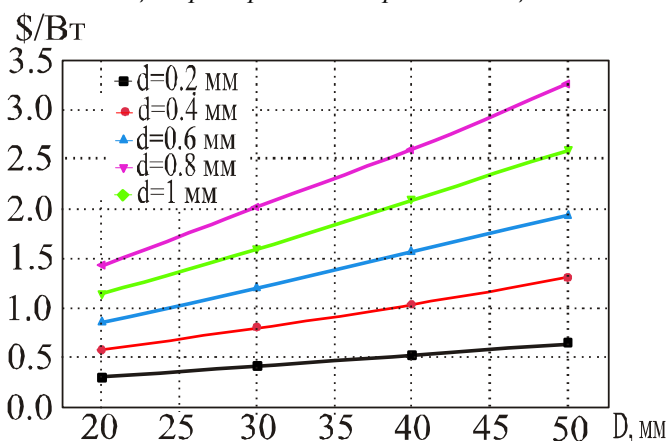


Рис. 7. Графік залежності вартості 1 Вт генерованої СТЕГ від діаметра концентратора для його різних товщин d .

Слід зазначити, що подальше підвищення ефективності СТЕГ можливе за рахунок використання термоелектричних матеріалів з більш високим значенням ZT , використання дзеркал із кращим коефіцієнтом відбивання й захисного скла із кращим коефіцієнтом пропускання, а також використання селективних покриттів для зменшення втрат на випромінювання.

Висновки

1. Шляхом об'єктно-орієнтованого комп'ютерного моделювання проведено оптимізацію конструкції сонячного термоелектричного генератора, що дало можливість підвищити ККД генератора до значення 4.67 %.
2. Встановлено, що врахування контактних опорів у комп'ютерній моделі дає можливість підвищити точність розрахунків енергетичних характеристик сонячного ТЕГ на 8 %.
3. Встановлено можливість створення СТЕГ, вартість 1 Вт генерованої ним електроенергії може становити близько 0.5 \$, що робить його конкурентноздатним на ринку сонячних перетворювачів енергії.

Література

1. Анатичук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: / Л.И. Анатичук // Справочник. – К.: Наук. думка. – С.1979. – 768.
2. Анатичук Л.И. Рациональные области исследований и применений термоэлектричества / Л.И. Анатичук // Термоэлектричество. 2001. – №1. – С. 3 – 14.
3. Анатичук Л.И. Современное состояние и некоторые перспективы термоэлектричества / Л.И. Анатичук // Термоэлектричество. 2007. – №2. – С. 7 – 20.
4. Бернштейн А.С. Термоэлектрические генераторы. / А.С. Бернштейн // – Москва: Госэнергоиздат. – С.1956. – 47.
5. M. Telkes. Solar Thermoelectric Generators // J. Appl. Phys. 25, 765 (1954)
6. Daniel Kraemer, Bed Poudel, Hsien-Ping Feng, J. Christopher Caylor, Bo Yu, Xiao Yan, Yi Ma, Xiaowei Wang, Dezhi Wang, Andrew Muto, Kenneth McEnaney, Matteo Chiesa, Zhifeng Ren, and Gang Chen. High-performance flat-panel solar thermoelectric generators with high thermal concentration // Nature Materials 10, 532–538 (2011)
7. Ernesto E. Gomez, Thermoelectric generator with latent heat storage // Patent No. US 4251291, (1981)
8. E.P. Gladskikh, V.A. Katenin, V.A. Maksimov, Patent No. Ru 2382935 C1, (2010)
9. A.N. Timofeev, A.V. Timofeev, D.V. Timofeev, M.A. Timofeev, Modern scientific research and their practical application // Patent No. Ru 86247 U1, (2009)
10. John Gotthold, Anjun Jerry Jin, Frank M. Larsen, Patent No. US 2010/0252085 A1, (2010)
11. R. Amatya and R.J. Ram. Professor of Electrical Engineering and Computer Science Massachusetts Institute of Technology Journal of Electronic Materials, Vol. 39, No. 9, 2010, P. 1735-1740.
12. Сонячний генератор тепла і електрики. Патент UA 73624/ Анатичук Л.І., Мочернюк Ю.М. – 2012.
13. Анатичук Л.И. О влиянии системы теплообмена на КПД термоэлектрического генератора / Л.И. Анатичук, А.В. Прибила // Термоэлектричество. 2012. – №4. – С. 87 – 92.
14. COMSOL Multiphysics User's Guide // Comsol, Inc. – 2006. – 708 p.
15. Клинд Л. Стекло в строительстве: Свойства. Применения. Расчеты. Перевод с немецкого П.И. Глазунова, Т.Ф. Гусевой, З.А. Липкинда. / Л. Клинд, В. Клейн // – М.: Стройиздат. – С.1981. – 287
16. Алюминий, свойства и физическое металловедение: Справочник. Под редакцией Дж. Е. Хэтча. Перевод с английского канд. тех. наук Э.З. Непомнящей. – М.: Металлургия. – С.1989. – 424.
17. Копыл А.И. Термоэлектрические свойства легированного свинцом материала р-(Bi₂Te₃)_{0.25}(Sb₂Te₃)_{0.72}(Sb₂Se₃)_{0.03} с избытком теллура / А.И. Копыл, И.И. Павлович, И.С. Термена // Термоэлектричество. 2007. – №1. – С. 38 – 43.
18. Струтинская Л.Т. Влияние вибрации на однородность термоэлектрических материалов на основе Bi₂Te₃, выращенных методом вертикальной зонной плавки / Л.Т. Струтинская // Термоэлектричество. 2012. – №4. – С. 58 – 63.

Надійшла до редакції 24.07.2013

УДК 541.128.13; 621.313.12

Анатичук Л.І., Михайловський В.Я., Семізорів О.Ф.,
Струтинська Л.Т., Каштелян О.Ф., Максимук М.В.

Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна

КАТАЛІТИЧНЕ ДЖЕРЕЛО ТЕПЛА З ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИМ ГЕНЕРАТОРОМ

Показано результати досліджень і розробки автономного каталітичного джерела тепла з термоелектричним генератором, застосуванням якого досягається підвищення ефективності і екологічна чистота каталітичного спалювання газових органічних палив. Проведені оцінки і аналіз характеристик каталітичних джерел тепла, на підставі якого визначено шляхи підвищення їх ефективності.

Описано конструкцію дифузійного каталітичного джерела тепла з термогенератором, наведено результати експериментальних досліджень і оптимізації параметрів, а також раціональні області застосування таких джерел тепла.

Ключові слова: каталітичне джерело тепла, термоелектричний генератор.

The results of research and development of a self-contained catalytic heat source with a thermoelectric generator used to achieve improved efficiency and ecological purity of the catalytic combustion of gas organic fuels are presented. An estimate is made and comparative analysis of characteristics of catalytic heat sources is performed and the ways for improving their efficiency are determined. Construction of a diffusion catalytic heat source with a thermal generator is described with the results of experimental research and parameter optimization, as well as the rational application areas of such heat sources are given.

Key words: catalytic heat source, thermoelectric generator.

Вступ

Нині полум'яне спалювання органічного палива – це основний спосіб одержання теплової енергії для промислового і побутового призначення. При цьому ефективність використання хімічної енергії палива дуже низька, оскільки втрати тепла за такого спалювання палива нерідко можуть досягати 30-40%. Крім цього, використання полум'яного згорання погіршує екологічні показники навколишнього середовища. Вміст токсичних речовин (оксиди азоту і вуглецю) у продуктах згорання палива може досягати 20-50 мг/м³ і 100-500 мг/м³ відповідно [1, 2]. Це на кілька порядків більше норм приземних гранично допустимих концентрацій відповідних речовин у населеній місцевості (табл.1) [3].

Для спалювання газового палива й одержання тепла використовуються також інфрачервоні безполум'яні випромінювачі, спектр випромінювання яких становить 0.5-3 мкм, температура керамічної насадки, де згорає паливо досягає 800 - 1200 °С [4]. У таких пристроях зберігаються недоліки, властиві полум'яним пальникам, тому їх застосування обмежене.

Таблиця 1

Гранично допустимі концентрації й показники відносної небезпеки речовин

Речовина	Максимальна разова концентрація, мг/м ³	Середньодобова концентрація, мг/м ³	Відносна небезпека
Оксид вуглецю	5	3	1
Вуглеводні	5	1.5	2
Оксид азоту	0.4	0.06	50
Діоксид азоту	0.09	0.04	75

Довгохвильові випромінювачі з більш низькою температурою тепловіддаючої поверхні (200 - 600 °С) використовуються переважно для опалення цехів, ангарів, спортивних залів і т.п. [5]. У них також використовується полум'яне спалювання газу. Для функціонування таких обігрівачів необхідна електрична енергія, що обмежує їхнє використання для автономного забезпечення споживачів тепловою енергією.

З погляду екологічної чистоти та безпеки найперспективнішим методом є каталітичне безполум'яне спалювання газового палива в пристроях з роздільною подачею палива і повітря в зону горіння. [6] Горіння палива на каталізаторі здійснюється за температури 300 – 600 °С без значного надлишку повітря, що дає можливість зменшити втрати тепла і суттєво знизити утворення CO і NO_x [5]. У таких джерелах тепла газ надходить на каталізатор під невеликим тиском, а повітря, необхідне для горіння, проникає в шар пористого каталізатора шляхом природної дифузії. Кількість повітря, що надходить, не регулюється, тому максимальна витрата газу в умовах природної дифузії повітря обмежується величиною 0.25 г/см³ каталізатора. У зв'язку із цим дифузійні каталітичні джерела тепла мають низьку теплопродуктивність і більші габарити.

Каталітичні джерела тепла з роздільною подачею реагентів використовуються для обігріву побутових приміщень, техніки, апаратури, сушіння лакофарбових покриттів. [7 – 11] Обігрів приміщень здійснюється шляхом природної циркуляції повітря, яке нагрівається каталізатором. При цьому продукти згорання палива H_2O і CO_2 залишаються в приміщенні, що погіршує екологічні показники приміщення, яке обігрівається, і вимагає застосування ефективної вентиляції приміщення. Мета пропонованої роботи – підвищення ефективності та поліпшення екологічних показників безполум'яних каталітичних джерел тепла з роздільною подачею горючого газу і палива на каталізатор.

Результати розробки і дослідження параметрів каталітичного джерела тепла з термоелектричним генератором

Збільшення ефективності згорання палива і теплопродуктивності каталітичних джерел тепла з роздільною подачею реагентів може бути досягнуто інтенсифікацією масообмінних процесів у шарі каталізатора [12]. Визначено низку факторів, які впливають на рух газової суміші в пористому шарі каталізатора джерела тепла:

1 – тиск газу обумовлений примусовою подачею горючого газу, спрямованого від внутрішньої поверхні каталізатора до зовнішньої (випромінюючої) поверхні, і виникаюче в результаті цього поперечне вихрове перемішування газів у шарі каталізатора;

2 – дифузія газів, зокрема кисню для горіння, яка більш інтенсивна порівняно з іншими

газами, оскільки кисень вигорає в шарі каталізатора і внаслідок цього зберігається великий градієнт концентрації O_2 : від майже 21% поблизу випромінюючої поверхні каталізатора до близької до нуля біля внутрішньої поверхні;

3 – температурна конвекція гарячих газів (O_2 , CO_2 , H_2O , N_2), які рухаються в шарі каталізатора та уздовж вертикальної випромінюючої поверхні каталізатора.

Схему руху газів у каталітичному джерелі тепла показано на рис.1.

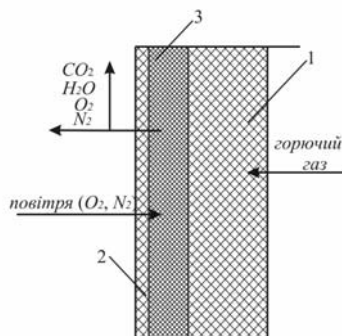


Рис. 1. Схема руху газів у каталітичному шарі джерела тепла: 1 – каталізатор; 2 – випромінююча поверхня каталізатора; 3 – зона горіння.

Здійснити регулювання дифузії кисню в шар каталізатора досить важко, оскільки вона залежить від градієнта концентрації O_2 по товщині шару працюючого каталізатора. При цьому слід врахувати, що кисень дифундує в шар каталізатора назустріч продуктам згорання, що зменшує його концентрацію в зоні горіння. Зменшення концентрації кисню відбувається також внаслідок того, що азот повітря не вигорає і концентрація його в поверхневих шарах каталізатора більша, ніж в повітрі. Це додатково знижує концентрацію O_2 , що дифундує в шар каталізатора.

Спеціальними дослідженнями встановлено, що з обдувом повітрям випромінюючої поверхні каталізатора відбувається істотне збільшення концентрації кисню по товщині шару каталізатора (рис. 2, кр. 1,2). Відповідно концентрація вуглеводню в шарі каталізатора зменшується (кр. 3,4). Слід зазначити, що зменшення концентрації горючого газу відбувається не в результаті його розведення іншими газами, а внаслідок збільшення питомої кількості спаленого газу. Для досліджуваної сполуки каталізатора ($Co-Cr-Ni-Pd/SiO_2$) кількість газу, що спалюється (пропан-бутан) збільшується від 0.25 г/см^3 до 0.35 г/см^3 каталізатора. При цьому температура каталізатора в зоні горіння збільшується на $30 - 50 \text{ }^\circ\text{C}$, що в результаті дає можливість збільшити теплопродуктивність одиниці об'єму каталізатора в 1.2 – 1.3 раза.

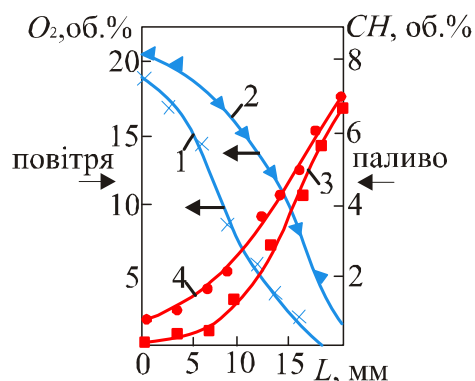


Рис.2. Розподіл концентрації кисню (1,2) і пального газу (3,4) по товщині шару каталізатора (L) за природної дифузії повітря в шар каталізатора (1,4) і примусовим обдувом повітрям (2,3).

Результати проведених досліджень реалізовані в конкретній конструкції каталітичного джерела тепла, в якому використано роздільну подачу реагентів на каталізатор і примусовий обдув випромінюючої поверхні каталізатора за допомогою електричного вентилятора, живлення якого здійснюється від термоелектричного генератора. Схема і зовнішній вигляд каталітичного джерела тепла потужністю 1 кВт наведено на рис. 3.

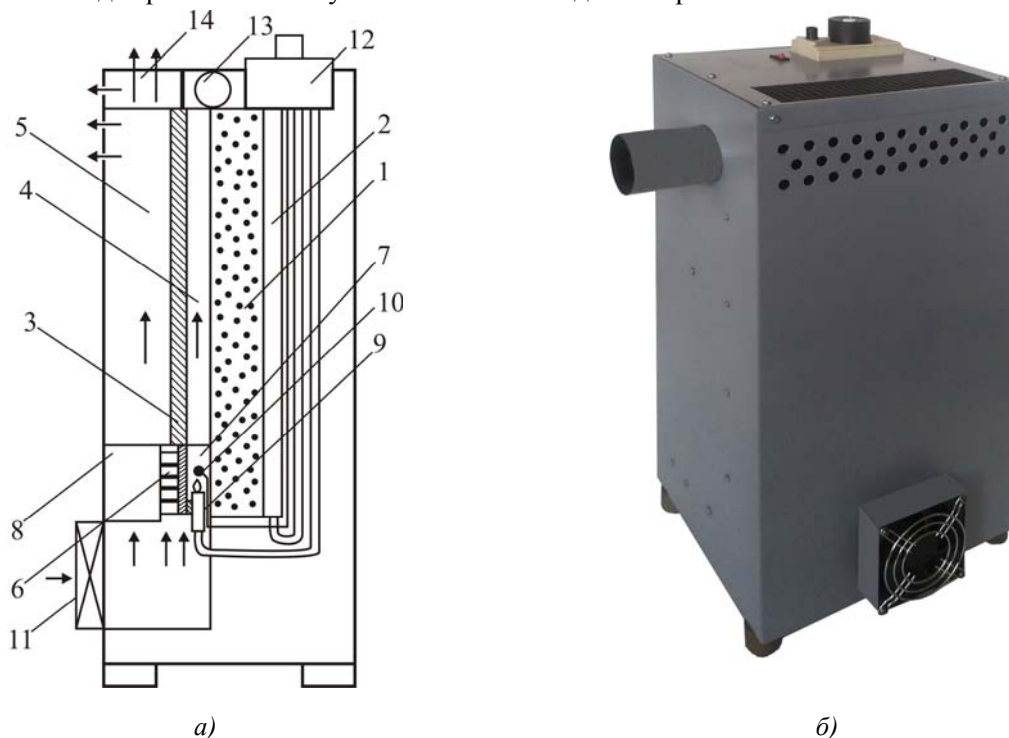


Рис. 3. Схема і зовнішній вигляд каталітичного джерела тепла на газовому паливі з термоелектричним генератором: 1 – каталізатор; 2 – розподільна камера; 3,4,5 – повітряний радіатор; 6 – термогенератор; 7 – гарячий радіатор генератора; 8 – холодний радіатор генератора; 9 – пусковий пальник; 10 – термопара; 11 – вентилятор; 12 – газова автоматика; 13, 14 – колектори.

Каталітичне джерело тепла складається з каталізатора 1, розподільної газової камери 2, радіатора 3, який має вертикальні ребра 4 для відводу тепла від каталізатора і ребра 5 для нагрівання повітря, яким обігрівается приміщення. У нижній частині радіатора 3 розміщений термоелектричний генератор 6, який має гарячий 7 і холодний 8 радіатори.

Електрична потужність термогенератора становить 1.5 – 2.5 Вт. Між ребрами гарячого радіатора встановлений пусковий пальник 9 з термопарою 10. Примусова подача повітря для горіння газу і обігріву приміщення здійснюється електричним вентилятором 11, який живиться від термогенератора 6. Запуск і керування роботою каталітичного джерела тепла здійснюється газовою автоматикою 12. У верхній частині джерела тепла розміщені колектор 13 для відводу продуктів згорання газу в навколишнє середовище та колектор 14 для виходу нагрітого повітря.

Особливість розробленого каталітичного джерела тепла полягає в тому, що потік повітря, яке подається вентилятором, розподіляється на два потоки. Повітря, необхідне для горіння газу, надходить між ребрами 4 радіатора 6 до поверхні каталізатора і потім разом із продуктами горіння відводиться через колектор 13 і димар у навколишнє середовище. Другий потік повітря рухається між ребрами 5 радіатора 6, нагрівається і чистим (не забруднений продуктами згорання) надходить через колектор 14 для обігріву приміщення.

Результати експериментальних досліджень параметрів каталітичного джерела тепла з

термогенератором наведено на рис. 4.

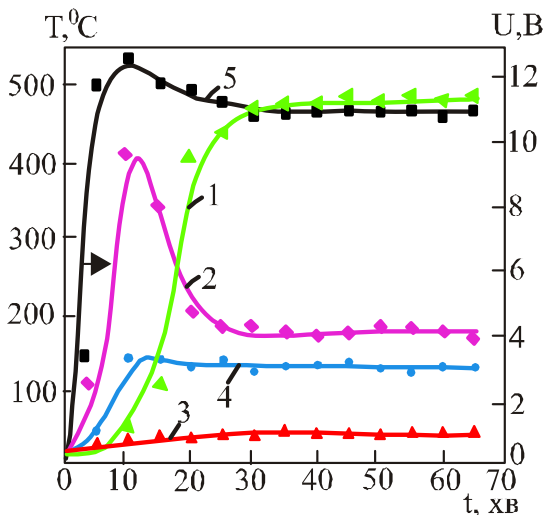


Рис.4. Залежність температури каталізатора (1,2), температури холодного (3), гарячого (4) радіаторів термогенератора і напруги термогенератора (5) від часу.

Видно, що залежність температури каталізатора від часу має складний характер. У початковому періоді роботи температура нижньої частини каталізатора, де розміщений пусковий пальник, швидко зростає (кр. 2) і проходить через максимум за 370 – 400 °C. Після досягнення в нижній частині каталізатора максимальної температури починається швидке зростання температури у верхній частині каталізатора (кр. 1) і її стабілізація на рівні 450 – 480 °C. За таких температур каталізатора температура гарячого радіатора термогенератора становить 130 – 140 °C (кр. 4), холодного 30 – 40 °C (кр. 3), а вихідна напруга генератора – 11-11.5 В (кр. 5)

Електрична потужність термогенератора за різниці температур між гарячою та холодною сторонами 90 – 100 °C перебуває на рівні 2.0 – 2.5 Вт. Цієї потужності досить для живлення електричного вентилятора, який використовується для обдуву повітрям випромінюючої поверхні каталізатора і подачі нагрітого повітря для обігріву приміщення. При цьому оптимальна швидкість руху повітря в каналах радіатора для відводу тепла від каталізатора становить 1 м/с, температура гарячого повітря для обігріву приміщення 70 – 90 °C, а температура продуктів горіння, які відводяться димарем у навколишнє середовище, – 100 – 110 °C.

Висновки

Використання примусової подачі повітря до випромінюючої поверхні каталізатора дифузійного джерела тепла суттєво збільшує концентрацію кисню в шарі каталізатора, що робить можливим підвищити теплопродуктивність одиниці об'єму каталізатора в 1.3 рази зі збереженням 100% повноти згорання газового палива. Застосування термоелектричного генератора забезпечує автономне постачання споживачів тепловою енергією та поліпшує екологічні показники опалювальних приміщень.

Каталітичне джерело тепла з термоелектричним генератором може використовуватися для обігріву житлових і робочих приміщень, теплиць, гаражів, торговельних наметів, ангарів і т.п.

Література

1. Janheman T.B. The development of atmospheric burners with respect to increasing emission rectification // Proceeding of First European Conference on Small Burner Technology and Heating Equipment. – Zurich. September, 25-26. – 1996. – Vol.1. – P. 23 – 34.
2. Кирилов В.А. Застосування каталітичного способу окиснення вуглеводневих газів для одержання тепла в побутовій теплоенергетиці / В.А. Кирилов, Н.А. Кузін, А.В. Куліков // Теплоенергетика. – 2000. – №1. – С. 18-22.
3. Маляренко В.А. Енергетичні установки. / В.А. Маляренко // – В. САГА, 2008. – 133 С.
4. Соснин Ю.П. Бытовые печи, камины и водонагреватели. / Ю.П. Соснин, У.Н. Бухарки // – М.: Стройиздат, 1984. – С. 368.
5. Михайловський В.Я. Про перспективи використання каталітичних джерел тепла та електрики / В.Я. Михайловський // Доповіді НАНУ – 2002. – №4. – С. 111 – 115.
6. Михайловський В.Я. Каталитические генераторы тепла и электричества – путь оптимального использования энергии углеводородного топлива / В.Я. Михайловський // Термоэлектричество. – 2001. – №2. – С. 3 – 13
7. Михайловський В.Я. Термоэлектрические микрогенераторы с каталитическим сжиганием пропан-бутана / В.Я. Михайловський // Термоэлектричество. – 2002. – №4. – С. 86 – 90
8. Anatyshuk L.I., Mikhailovsky V.Ja., Strutinskaya L.T. Catalytic generators of thermal and electric energy on gaseous fuel. J.of Thermoelectricity, 4, 1999, p. 72-80.
9. Анатичук Л.И. Рациональные области исследований и применений термоэлектричества / Л.И. Анатичук // Термоэлектричество. 2001. – №1. – С. 3 – 14.
10. Анатичук Л.И. Современное состояние и некоторые перспективы термоэлектричества / Л.И. Анатичук // Термоэлектричество. 2007. – №2. – С. 7 – 20.
11. V. Ja. Mikhailovsky Heat sources with catalytic combustion of hydrocarbons for thermoelectric generators // J. of Thermoelectricity, 1, 1993, p. 51-58.
12. Михайловський В.Я. Термоэлектрические генераторы на органическом топливе: дис. На соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук. / В.Я. Михайловський – Черновцы, 2007. – 315 С.

Надійшла до редакції 14.08.2013

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ПРИСТРОЮ ДЛЯ ЛІКУВАННЯ ПАНАРИЦІЄЮ

У роботі описано результати експериментальних досліджень дослідного зразка термоелектричного пристрою для лікування панарицією. Наведено конструкцію приладу, експериментального стенда, а також результати натурального експерименту у вигляді графіків залежності зміни температури в контрольних точках пристрою в часі за різних режимів його роботи.

Ключові слова: термоелектричний пристрій, панарицій, експериментальний стенд, натурні випробування, термоелектрична батарея, температура.

The paper is concerned with the results of experimental investigations of prototype thermoelectric device for the therapy of whitlow. The device construction, the test bench, as well as the results of full-scale experiment in the form of plots of time history of temperature at device control points under different operating modes are presented.

Key words: thermoelectric device, whitlow, test bench, full-scale test, thermopile, temperature.

Вступ

Останніми роками відзначається ріст гнійно-запальних захворювань кисті – різного роду панарицій і флегмон. Гнійні захворювання пальців і кисті займають перше місце за частотою серед усіх гнійних процесів. Від усіх первинних хворих, що звертаються до хірурга, хворі з панариціями та флегмонами кисті становлять від 15% до 31% [1]. Результати традиційного хірургічного лікування нагниваючих, відкритих переломів фаланг пальців і кисті не можна визнати задовільними через часті повторні операції (17.1%), ампутації пальців (7.1%) і несприятливі функціональні та естетичні результати. Повторні операції призводять до інвалідності хворих. Ушкодження кисті становлять близько 1/3 усіх травм опорно-рухового апарата, досягаючи в деяких областях промисловості до 70%.

Лікування гнійних хвороб являє собою складний терапевтичний процес, спрямований на регуляцію місцевих і загальних проявів хвороби, а також на придушення та ліквідацію патогенних збудників, корекцію гомеостазу, стимуляцію імунних і репаративних процесів.

На основі аналізу літературних джерел виявлено наступні методи лікування гнійних захворювань пальців кисті.

Для лікування ранніх форм панарицію та флегмони кисті використовуються процедури, засновані на застосуванні різного роду гарячих ванн із лікувальними розчинами [2]. Наприклад, може бути використана 5%-на прополісна вода за температури 311 К [3], а також розчин перманганату калію за температури 310-312 К [4]. Однак відомо, що гарячі ванни незалежно від складу водного середовища сприяють набряку збуджених тканин пальців і кисті, підсилюють застійні явища в осередку запалення, погіршують мікроциркуляцію, сприяють форсованому

нагромадженню в осередку запалення продуктів метаболізму і в цілому негативно позначаються на результатах лікування.

Схожими з розглянутим видом лікування є нафталанолікування, озокеритолікування та парафінолікування, за яких застосовуються підігріті пелоїдоподібні речовини - нафталанська нафта, озокерит, парафін, що прикладаються до уражених ділянок [1]. При цьому зазначеним методам лікування також властиві недоліки, розглянуті вище.

Для консервативного лікування панарицією також застосовуються новокаїнові блокади, інфільтрація вогнища поразки 1%-ним розчином діоксидину, рентгенотерапія, аплікація радіоактивного кобальту, ультразвук, промені лазера [2, 5]. Однак через етіопатогенетичну необґрунтованість лікувальної дії перерахованих засобів, їх низьку терапевтичну ефективність, громіздкість і технічну складність застосування вони не мають значного поширення у лікувальній практиці.

Для консервативного лікування початкових форм панарицією використовується місцева пролонгована гіпотермія [6]. Місцева пролонгована гіпотермія в серозно-інфільтративній фазі панарицією та флегмони кисті має потужний етіопатогенетичний лікувальний ефект і дає можливість клінічно диференціювати фазу серозної інфільтрації від гнійно-запальних змін у тканинах. Найпоширенішими методами лікування при цьому вважаються аплікації льоду, кріогелю, масаж з льодом, холодна ванна (температура води близько 273 К), холодні обгортання, використання кріоаерозолів та ін. [7].

Тут необхідно відзначити, що технічна реалізація цих методів недостатня. До недоліків існуючих сучасних засобів гіпотермії слід віднести відсутність точного регулювання температури і тривалості впливу, неможливість чергування тепла та холоду, «не комфортне» сприйняття процедур пацієнтами. У зв'язку з цим доцільною є розробка нових систем і пристроїв для проведення таких процедур, що мають високі експлуатаційні показники. За своїми основними масогабаритними, енергетичними показниками надійності для створення подібного роду систем підходять термоелектричні перетворювачі енергії, дослідження яких на предмет використання в даній області техніки на сьогодні не проводилися.

Мета пропонованої роботи – проведення натурних випробувань дослідного зразка термоелектричного пристрою (ТЕП) для лікування панарицією, розробленого колективом лабораторії напівпровідникових термоелектричних приладів і пристроїв ФДБОУ ВПО «Дагестанський державний технічний університет» [8], а також вивчення і аналіз отриманих даних.

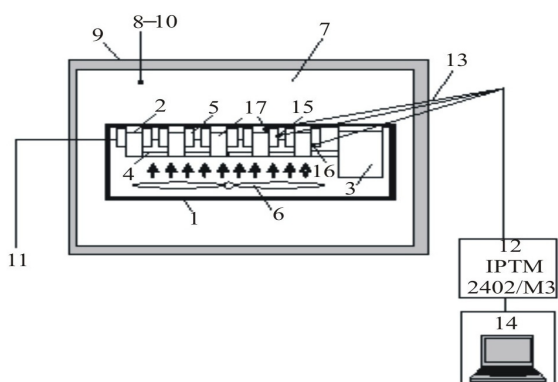


Рис.1. Принципова схема експериментального стенда.

Ємність 3 через трубки 4 з'єднано з усіма склянками 2 на зразок сполучених посудин. До зовнішньої поверхні склянок 2 із забезпеченням теплового контакту приєднані робочі спаї

Об'єктом експериментальних досліджень був дослідний зразок ТЕП (рис.1), що складається з корпусу 1, у верхній частині якого зроблені отвори, до яких приварені металеві склянки 2 для пальців руки людини. Склянки розташовані так, щоб була можливість опускати в них пальці рук. У корпусі 1 також розташована ємність 3 для імітатора лікувального розчину.

термоелектричної батареї (ТЕБ) 5. Опорні спаї ТЕБ 5 обдуваються потоком повітря, що нагнітається вентиляторним агрегатом 6. Як ТЕБ у натурних випробуваннях дослідного зразка приладу використані стандартні термоелектричні модулі типу ТЕБ ТВ-63-1.0-2.0 (виробник – інженерно-виробнича фірма Кріотерм [9]). Зовнішній вигляд приладу показано на рис.2.



Рис.2. Зовнішній вигляд дослідного зразка ТЕП для лікування.

Як імітатор лікувального розчину використовувався розчин перманганату калію у воді.

Під час проведення експериментальних досліджень дослідний зразок ТЕП розміщували у теплоізольованій кліматичній камері 7, температура і відносна вологість у якій регулюється блоком керування 8, пов'язаним з датчиком температури і вологості 9, покази якого реєструються цифровим табло 10. Живлення ТЕБ здійснювалося джерелом електричної енергії 11. Для проведення вимірів використовувалися вбудовані в джерело електричної енергії амперметр і вольтметр, а також багатоканальний вимірювач ІРТМ 2402/М3 12, підключений до ПЕВМ.

У ході експерименту визначалися напруга і струм на ТЕБ, температура навколишнього середовища, температури в контрольних точках дослідного зразка ТЕП.

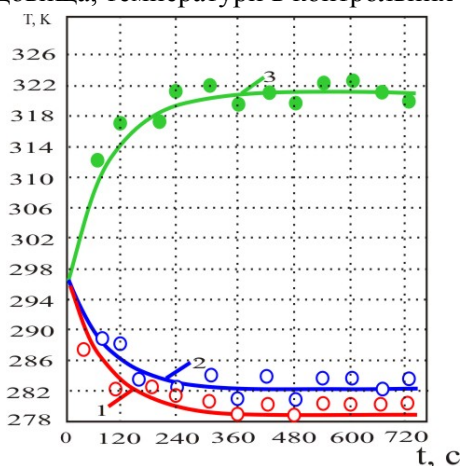


Рис.3. Зміна температури у контрольних точках ТЕП з часом при роботі ТЕБ у режимі нагрівання для $L=1.8A$.

1 – робочий (холодний) спай ТЕБ, 2 – імітатор лікувального розчину, 3 – опорний (гарячий) спай ТЕБ.

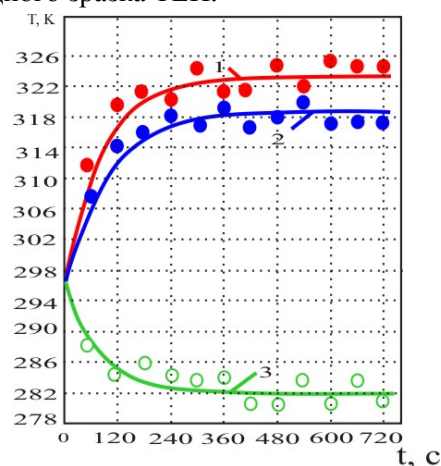


Рис.4. Зміна температури у контрольних точках ТЕП з часом при роботі ТЕБ у режимі нагрівання для $L=1.8A$.

1 – робочий (гарячий) спай ТЕБ, 2 – імітатор лікувального розчину, 3 – опорний (холодний) спай ТЕБ.

Виміри температури проводилися за допомогою мідь-константанових термопар 13, опорні спаї яких розміщалися в посудині Дьюара, а сигнал знімався вимірювачем ІРТМ 2402/М3 12 і

виводився на ПЕВМ 14. Термопари 13 розміщалися в контрольних точках: на опорних 15 і робочих 16 спаях ТЕБ, в імітаторі лікувального розчину 17.

Перед здійсненням експерименту перевірялася надійність теплових і електричних контактів. Досліди проводилися серіями по п'ять експериментів в ідентичних умовах. Температура навколишнього середовища задавалася рівною 296 К, відносна вологість – 55 %.

На рис. 3 – 4 наведено графіки зміни температури в контрольних точках ТЕП в часі під час роботи ТЕБ у режимі охолодження і нагрівання для величини струму живлення $I=1.8$ А. Розглянуті зміни в часі температури робочих і опорних спайв ТЕБ, а також імітатора лікувального розчину. Згідно з показниками даним зміна температури як у випадку охолодження, так і у випадку нагрівання імітатора лікувального розчину, має монотонний характер, зменшується у першому випадку і зростає у другому та прямує до певного стаціонарного значення. За зазначеного струму живлення ТЕБ і відповідних умов експлуатації ТЕП зазначене стаціонарне значення температури у контрольних точках досягається приблизно через 7-7.5 хв, що відповідає отриманим теоретичним результатам. При цьому різниця температур між робочими спаями ТЕБ та імітатором лікувального розчину при виході системи в стаціонарний режим роботи становить приблизно 2.5-3 К. Ця обставина дозволяє встановити мову про незначні теплові втрати в розробленому приладі і його досить високі енергетичні характеристики.

На рис. 5-6 розглянуті криві, що описують зміну температури імітатора лікувального розчину в часі під час роботи ТЕБ у режимі охолодження і нагрівання для різних значень струму живлення. Для режиму охолодження значення сили струму становило 2.2, 1.8, 1.4 А, а для режиму нагрівання – 1.8, 1.3, 1.1 А відповідно. Згідно з наведеними залежностями, збільшення значення струму живлення ТЕБ призводить відповідно до зменшення температури імітатора лікувального розчину за роботи ТЕП у режимі охолодження та збільшення його температури за роботи ТЕП у режимі нагріву, що відповідає збільшенню холодо- і теплопродуктивності батарей. Так, збільшення струму живлення ТЕБ з 1.4 А до 2.2 А з охолодженням імітатора лікувального розчину знижує його температуру з 281 К до 276 К, а з нагріванням збільшення струму живлення ТЕБ з 1.1 А до 1.8 А збільшує температуру біологічного об'єкта з 313 К до 317 К.

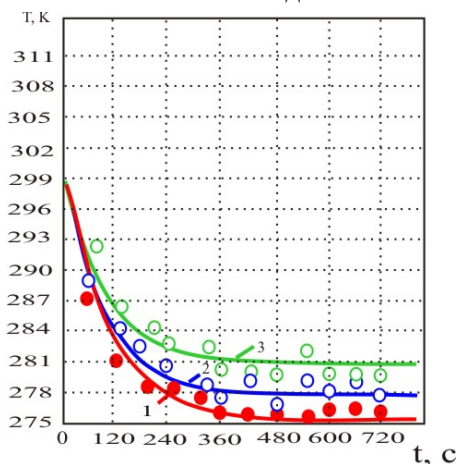


Рис.5. Зміна температури імітатора лікувального розчину з часом при роботі ТЕБ у режимі охолодження для різних значень струму живлення:
1 – $I=2.2A$; 2 – $I=1.8A$; 3 – $I=1.4A$.

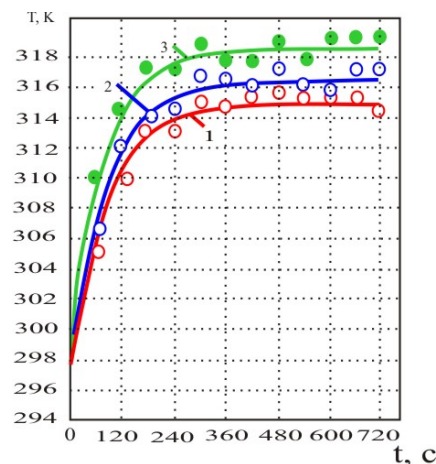


Рис.6. Зміна температури імітатора лікувального розчину з часом при роботі ТЕБ у режимі нагрівання для різних значень струму живлення:
1 – $I=1.1A$; 2 – $I=1.3A$; 3 – $I=1.8A$.

Таким чином, як показує експеримент, для реалізації необхідних медичних процедур, обумовлених у першу чергу температурою імітатора лікувального розчину, застосування стандартних ТЕМ типу ТЕБ ТВ-63-1.0-2.0 є цілком виправданим.

Для аналізу можливостей динамічного режиму роботи ТЕП отримані графіки зміни температури імітатора лікувального розчину в часі зі зміною функціонування приладу з режиму охолодження на режим нагрівання і навпаки наведено на рис. 7-8.

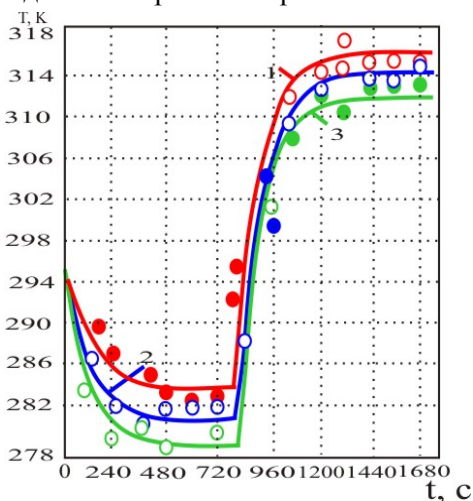


Рис.7. Зміна температури імітатора лікувального розчину з часом за контрастної теплової процедури з переходом ТЕП з режиму охолодження в режим нагріву для різних значень струму живлення ТЕБ
1 – $I=1.8A$; 2 – $I=1.5A$; 3 – $I=1.2A$.

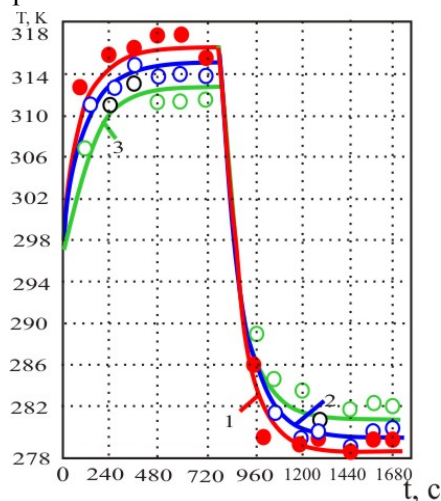


Рис.8. Зміна температури імітатора лікувального розчину з часом за контрастної теплової процедури з переходом ТЕП з режиму нагріву в режим охолодження для різних значень струму живлення ТЕБ
1 – $I=1.8A$; 2 – $I=1.6A$; 3 – $I=1.4A$.

Результати наведено в першому випадку для струмів живлення ТЕБ 1.2 А, 1.5 А, 1.8 А, для другого випадку – для струмів 1.4, 1.6, 1.8 А. Отримані експериментальні дані також відповідають результатам розрахунків. В обох випадках тривалість перехідного процесу з режиму охолодження в режим нагрівання і навпаки становить приблизно 8 хв, що із прийнятною точністю відповідає теоретичним розрахункам.

На рис. 9 представлено дані, що стосуються зміни температури біологічного об'єкта та імітатора лікувального розчину в часі при роботі ТЕБ у режимі охолодження і нагрівання для $I=1.8A$. Згідно з приведеними даними, температура імітатора лікувального розчину і безпосередньо біологічного об'єкта не відповідають одна одній. Це пов'язане, насамперед, з кінцевими значеннями теплоємності і теплопровідності біологічного об'єкта, а також його внутрішнім тепловиділенням. Для вивчених умов різниця в значеннях температури біологічного об'єкта та імітатора лікувального розчину становить близько 3.5 К.

Надійність функціонування розробленого ТЕП багато в чому залежить від ефективного тепловідводу з опорних спаїв ТЕБ. На рис.10 для оцінки можливостей тепловідводу з гарячих спаїв ТЕБ у системі представлено дані про зміну температури основи приладу в часі при охолоджувальному впливі для різних значень струму живлення ТЕБ.

З наведених графіків залежностей випливає, що значення температури гарячих спаїв ТЕБ цілком прийнятні для використовуваного типу стандартних модулів. Ця обставина визначає досить ефективний тепловідвід у розглянутих умовах з гарячих спаїв ТЕБ і дає підставу прогнозувати надійну роботу розробленого приладу під час проведення необхідних медичних процедур.

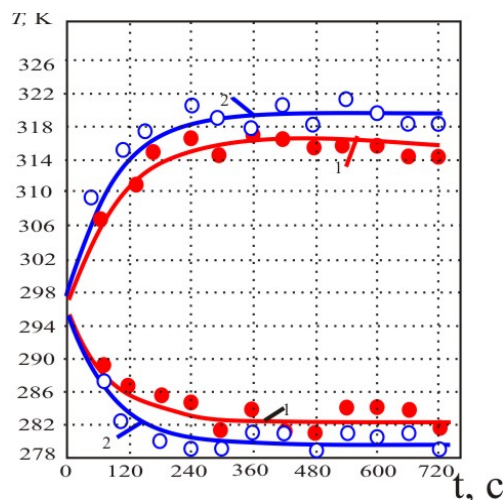


Рис.9. Зміна температури біологічного об'єкта (1) та імітатора лікувального розчину (2) з часом при роботі ТЕБ у режимі охолодження та нагрівання для $I=1.8$ А.

З наведених графіків залежностей випливає, що значення температури гарячих спаїв ТЕБ цілком прийнятні для використовуваного типу стандартних модулів. Ця обставина визначає досить ефективний тепловідвід у розглянутих умовах з гарячих спаїв ТЕБ і дає підставу прогнозувати надійну роботу розробленого приладу під час проведення необхідних медичних процедур.

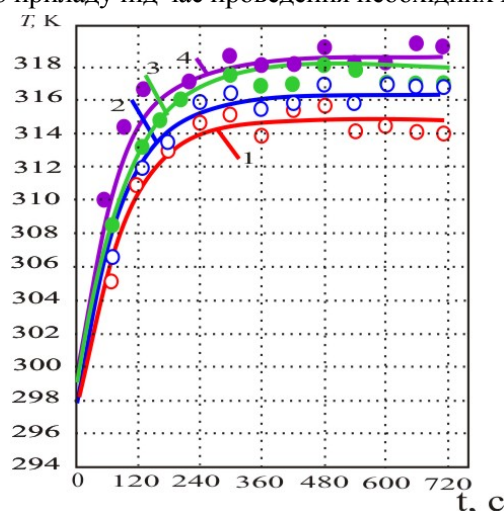


Рис.10. Зміна температури гарячого спаю ТЕБ з часом при роботі у режимі охолодження для різних значень струму живлення:

1 – $I=1$ А; 2 – $I=1.2$ А; 3 – $I=1.4$ А; 4 – $I=1.6$ А.

За результатами експериментів проведено зіставлення розрахункових і експериментальних даних. На рис.3-10, крім експериментальних точок, показано також і результати теоретичних розрахунків.

Подані результати досліджень визначають прийнятний збіг теоретичних і експериментальних даних. Їхня максимальна розбіжність не перевищує 5-6 %. Найбільше відхилення розрахункових даних від досліду спостерігається, в основному, на проміжку часу, пов'язаному з виходом системи на режим, що визначається впливом навколишнього середовища та неідеальною тепловою ізоляцією системи «прилад-об'єкт впливу», а також деяким розкидом параметрів ТЕБ і вимірювальних приладів. Причому, у випадку охолодження експериментальні дані мають трохи більше значення, ніж розрахункові, а у випадку нагрівання – менше значення у всьому діапазоні вимірів. Ця обставина в основному пов'язана з неідеальністю теплової ізоляції, що не задовільняє умовам, прийнятим у розрахункових моделях і відповідно теплопритокам до пристрою.

Висновки

1. Для проведення медичних процедур при лікуванні панарицію може бути застосований метод гіпотермії, реалізований на основі розробленого авторами ТЕП.
2. ТЕП має малу інерційність: тривалість виходу в стаціонарний робочий режим у дослідженому діапазоні становить – 7.5 хв.;
3. Різниця температур між робочими спаями ТЕБ і лікувальним розчином не перевищує 3 К, що дає можливість вести мову про незначні теплові втрати у приладі.
4. Під час проведення необхідних медичних процедур у ТЕП достатнім є використання стандартних ТЕМ типу ТВ-63–1.0–2.0 з максимальним струмом живлення 2.3 А.
5. Під час роботи пристрою у динамічному режимі тривалість перехідного процесу з режиму охолодження в режим нагрівання і навпаки становить приблизно 8 хв.
6. Згідно з отриманими даними температура лікувального розчину і безпосередньо біологічного об'єкта не відповідають одна одній: у дослідженому діапазоні різниця в їхніх температурах становить 3.5 К.
7. Для забезпечення нормальної роботи ТЕБ у ТЕП достатнім є використання примусового повітряного охолодження.
8. У зіставленні розрахункових і експериментальних даних їхня максимальна розбіжність не перевищила 5 – 6 %.

Література

1. Бадиков А.Д. Аппликационная бета-терапия в комплексном лечении панариция в амбулаторных условиях. – / А.Д. Бадиков, // Диссертация, на соискание ученой степени кандидата медицинских наук, Санкт-Петербург, 2005. – С. 146.
2. Мелешевич А.В. Панариций и флегмона кисти. – Учебное пособие по курсу «Хирургия» для студентов всех специальностей, / А.В. Малешевич // в 3 частях. Часть 3. Гродно, 2002. – С. 264.
3. Комарова Л.А. Руководство по физическим методам лечения. / Л.А. Комарова, Л.А. Благовидова // Л.: Медицина, 1983. – С. 264.
4. Реабилитация больных с некоторыми заболеваниями и повреждениями кисти. Сборник научных трудов Горьковского НИИ травматологии и ортопедии // Под ред. Азолова В.В. Горький, 1987. – С. 187.
5. Таксахани М. Клинический опыт комбинированного применения гипертермии и лучевой терапии. / М. Таксахани // Медицинская радиология. – 1988. – № 12. – С. 25.
6. Кенц В.В. Местные холодовые воздействия в физиотерапии /В.В. Кенц, А.И. Сухенко, Т.М. Дудка // Вопросы курортологии. 1983. – № 2. – С. 83-87.
7. Каданов Д.Н. Лечение гнойных заболеваний мягких тканей с помощью криогенного и криохирургического методов в условиях поликлиники / Д.Н. Каданов, Ю.Т. Боженкова, В.И. Иванова // Хирургия. 1985. № 5. С. 141-143.
8. Исмаилов Т.А. Результаты математического моделирования термоэлектрического устройства для лечения заболеваний пальцев кисти. Тепловые процессы в технике. / Т.А. Исмаилов, О.В. Евдулов, Хазамова М.А., Д.А. Гидуримова // М. – 2011. – №9. – С. 426-432.
9. <http://www.kryotherm.ru>.

Надійшла до редакції 12.07.2013

НОВИНИ



МІЖНАРОДНА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНА АКАДЕМІЯ

ГОДОВАНЮК ВАСИЛЬ МИКОЛАЙОВИЧ

(ДО 70-РІЧЧЯ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ)

У серпні нинішнього року святкував свій 60-літній ювілей Василь Миколайович Годованюк – доктор технічних наук, професор, академік Академії зв'язку України, дійсний член Академії технологічних наук України, член-кориспонтент Міжнародної термоелектричної академії, лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки.

Годованюк В.М. народився 14 серпня 1953 року в м.Чернівцях. 1976 року закінчив фізичний факультет Чернівецького державного університету (кафедра термоелектрики). У 1990-му без відриву від виробництва закінчив аспірантуру при Чернівецькому відділенні Інституту проблем матеріалознавства НАН України, а 2000 року здобув науковий ступінь доктора технічних наук.

Свій трудовий шлях Василь Миколайович розпочав 1976 року інженером-технологом «ЦКБ Ритм». У наступні роки обіймав посаду першого заступника директора та головного конструктора цього акціонерного товариства.

1997 року обраний на посаду директора-головного конструктора ВАТ ЦКБ «Ритм», що є головною науковою установою Мінпромполітики України з науково-технічного забезпечення напрямку «Розробка твердотільних фотоприймачів, фотоприймальних пристроїв та оптопар».

Науковий доробок В.М. Годованюка становить понад 80 наукових праць та патентів на винаходи. У 2009 році у співавторстві вийшла з друку колективна монографія, яка присвячена теоретичним та експериментальним дослідженням і розробкам сучасних високоефективних приладів фото- та оптоелектроніки для систем зв'язку.

В.М. Годованюк – відмінник освіти України, професор кафедри фізики напівпровідників і наноструктур Чернівецького національного університету ім. Ю. Федьковича, заступник голови спеціалізованої вченої ради із захисту дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю «Твердотільна електроніка» і входить до складу спеціалізованої вченої ради із захисту кандидатських і докторських дисертацій з фізико-математичних наук при Чернівецькому національному університеті.

Професор Годованюк В.М. – член редакційної ради журналу «Технология и конструирование в электронной аппаратуре», науково-виробничого журналу «Арсенал XXI» та редакційної колегії «Наукового вісника Чернівецького університету. Серія Фізика Електроніка».

За особливий внесок в інтелектуальний розвиток сучасного суспільства В.М. Годованюк удостоєний міжнародної нагороди імені Сократа.

Міжнародна термоелектрична академія, Інститут термоелектрики Національної академії наук та Міністерства освіти і науки України, редакція журналу «Термоелектрика» щиро вітають професора Василя Миколайовича Годованюка з ювілеєм, бажають міцного здоров'я, щастя і нових трудових досягнень.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ СТАТТІ

Стаття повинна відповідати профілю журналу. Зміст статті має бути чітким, стислим, без повторень.

В редакцію направляють електронну версію статі.

Текст статті повинен бути набраним у текстовому редакторі не нижче MS Word 6.0/7.0.

Параметри сторінки: «зеркальні поля» верхнє поле – 2,5 см, нижнє поле – 2,0 см, всередині – 2,0 см, ззовні – 3,0 см, від краю до колонтитула верхнього – 1,27 см, нижнього – 1,27 см.

Графічні матеріали, фотографії подаються кольоровими, як виняток чорно – білими, у форматах .orj чи .cdr, допускається у форматах .jpg чи .tif. За бажанням автора таблиці і частина тексту також можуть бути кольоровими.

Статті подаються англійською мовою для англійськомовних авторів. Для російськомовних та україномовних авторів статті подаються англійською мовою і, відповідно, російською чи українською. Формат сторінок А4. Кількість сторінок – не більше 12. За узгодженням з редакцією число сторінок може бути збільшено.

Для пришвидшення публікації статті просимо просимо дотримуватись наступних правил:

- У верхньому лівому куті першої сторінки статті – індекс УДК;
- ініціали та прізвище авторів – з нового рядка шрифтом Times New Roman розміром 12 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по центру;
- назва організації, адреса (вулиця, місто, індекс, країна) - з нового рядка на 1 см нижче ініціалів та прізвища авторів шрифтом Times New Roman розміром 11 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по центру; назва статті розміщується на 1 см нижче назви організації, заголовними буквами полужирним шрифтом New Roman розмір 12 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по центру. Назва статті має бути конкретним і в теж час по можливості коротким;
- анотація розміщується на 1 см нижче назви статті шрифтом Times New Roman розміром 10 пт, курсивом, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по ширині російською та англійською мовами;
- ключові слова розміщуються нижче анотації шрифтом Times New Roman розміром 10 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по ширині. Мова ключових слів відповідає мові анотації. Заголовок «Ключові слова» - шрифт Times New Roman, розмір 10 пт, напівжирний;
- основний текст статті розміщується на 1 см нижче анотації з абзацу 1 см, шрифт Times New Roman, розмір 11 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по ширині;

формули набирають у редакторі формул шрифтами: Symbol, Times New Roman. Розмір шрифтів: «звичайний» - 12 пт, «крупний індекс» - 7 пт, «дрібний індекс» - 5 пт, «крупний символ» - 18 пт, «дрібний символ» - 12 пт). Формула розміщується по тексту, вирівнюється по центру і не повинна займати більше 5/6 ширини рядка, нумерація формул у круглих дужках справа;

- розмірності всіх величин, що використовуються в статті, подаються в системі СІ, а використовувані символи повинні бути пояснені;

- рисунки розміщуються по тексту. Рисунки та фотографії повинні бути чіткими і контрастними, осі графіків - паралельними краям листа, усуваючи тим самим можливість появи

зрушення кутів при масштабуванні;

таблиці розміщують по тексту. Ширина таблиці повинна бути на 1 см менша ширини рядка. Над таблицею вказують її порядковий номер, вирівнювання по правому краю. Нумерація таблиць по всьому тексту статті наскрізна. Назва таблиці розміщується під її номером, вирівнювання по центру;

- список літератури наводять у кінці статті. Посилання на літературу вказують за текстом в квадратних дужках. Послідовність джерел у списку літератури має відповідати порядку їх згадування в тексті. Нижче наведені приклади різних типів посилань на літературу.

– Журнальна стаття: автор (спочатку прізвище, потім ініціали), назва статті, назва журналу, номер випуску, рік, номер сторінки (першої та останньої сторінок статті).

– Книга: автор (спочатку прізвище, потім ініціали), назва книги, номер тому або видання, місто, де видавалася, видавництво, рік, число сторінок.

– Патент: Bengen M.E., German Patent Appl. OZ 123, 438, 1940; German Patent 869,070, 1953, Tech. Oil Mission Reel, 143,135, 1946.

– Якщо в джерелі більше одного автора, то вказують всі прізвища та ініціали. Не використовуйте скорочення "і інші".

До статті додається:

- лист з клопотанням про публікацію (від організації, де виконувалась робота, або від авторів статті);

- відомості про автора (авторів): прізвище, ім'я, по батькові російською та англійською мовами; повна назва та поштова адреса установи, де працює автор, науковий ступінь, посада, номер телефону, електронна пошта;

- кольорова або, як виняток, чорно-біла фотографія автора (авторів). При числі авторів більше двох їх фотографії не наводяться;

- заява автора такого змісту:

Ми, що нижче підписалися автори, передаємо засновникам і редколегії журналу «Термоелектрика» право на опублікування статті. українською, російською та англійською мовами. Ми підтверджуємо, що дана публікація не порушує авторського права інших осіб чи організацій.

Дата Підписи

Нижче наводиться приклад оформлення статті.

Фото
автора
3 x 4 см

Касіян А.І.¹, Горєлов В.М.²

¹Технічний університет Молдови,
просп. Штефана чел Маре, 168, Кишинів,
MD-2004, Молдова;

²Інститут хімії поверхні НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

Фото
автора
3 x 4 см

СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ ТЕРМОЕЛЕКТРИКИ НА ОРГАНІЧНИХ МАТЕРІАЛАХ

Зроблено аналіз очікуваних термоелектричних можливостей органічних матеріалів, включаючи деякі високопровідні квазіодномірні кристали. Показано, що інтерес дослідників до цих матеріалів в останні роки зростає. Великі перспективи термоелектричних застосувань мають квазіодномірні органічні кристали. Ці матеріали поєднують властивості багатоконпонентних систем з більш різноманітними внутрішніми взаємодіями й квазіодномірних квантових дротів зі збільшеною щільністю електронних станів. Показано, що значення термоелектричної добротності $ZT \sim 1.3 - 1.6$ за кімнатної температури очікуються в реально існуючих органічних кристалах тетратіотетрацена-йодиду, TTT_2I_3 , якщо параметри кристала наближаються до оптимальних.

Ключові слова: термоелектрика, тетратіотетрацена-йодиду, поляризація.

The aim of the paper is to analyze the expected thermoelectric opportunities of organic materials, including some highly conducting quasi-one-dimensional crystals. It is shown that interest of investigators in these materials has been growing recently. Quasi-one-dimensional organic crystals have high prospects for thermoelectric applications. These materials combine the properties of multi-component systems with more diverse internal interactions and of quasi-one-dimensional quantum wires with increased density of electronic states. It is shown that the values of the thermoelectric figure of merit $ZT \sim 1.3 - 1.6$ at room temperature are expected in really existing organic crystals of tetrathiotetracene-iodide, TTT_2I_3 , if the crystal parameters are approaching the optimal ones.

Keywords: thermoelectricity, tetrathiotetracene-iodide, polarizability.

Вступ

Відомо, що провідні органічні матеріали зазвичай мають нижчу теплопровідність, ніж неорганічні матеріали. Більше того, органічні матеріали можуть бути отримані простішими хімічними методами, і очікується, що такі матеріали будуть дешевшими порівняно з неорганічними. Саме ці властивості давно привернули увагу до таких матеріалів з метою термоелектричних (ТЕ) застосувань [1, 2]. Незважаючи на відносно високе значення термоелектричної добротності $ZT = 0.15$ за кімнатної температури, спостережуване в полімідному фталоціаніні [2] ще 1980 року, термоелектричні властивості органічних матеріалів усе ще вивчені слабо. ...

Мета роботи – коротко показати сучасні дослідження в галузі нових органічних термоелектричних матеріалів і описати очікувані найближчим часом результати для реально існуючих квазіодномірних органічних кристалів тетратіотетрацена-йодиду, TTT_2I_3 .

Квазіодномірні органічні кристали TTT_2I_3

Короткий опис структури квазі-одномірних органічних кристалів тетратіотетрацена-йодиду,

TTT_2I_3 наведено у праці [34]. Ці голчасті кристали утворені окремими ланцюжками або стопами плоских молекул тетратіотетрацену TTT і іонів йоду. Хімічна сполука TTT_2I_3 має змішану валентність: дві молекули TTT віддають один електрон ланцюжку йоду, який утворюється з іонів I_3^- . Провідність ланцюжків йоду знехтувано мала, тому електропровідними є тільки ланцюжки TTT , а носіями є дірки. Електропровідність σ уздовж ланцюжків TTT за кімнатної температури коливається від 10^3 до $10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ для кристалів, вирощених з газової фази [35], і від 800 до $1800 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ для кристалів, вирощених з розчину [36]. ...

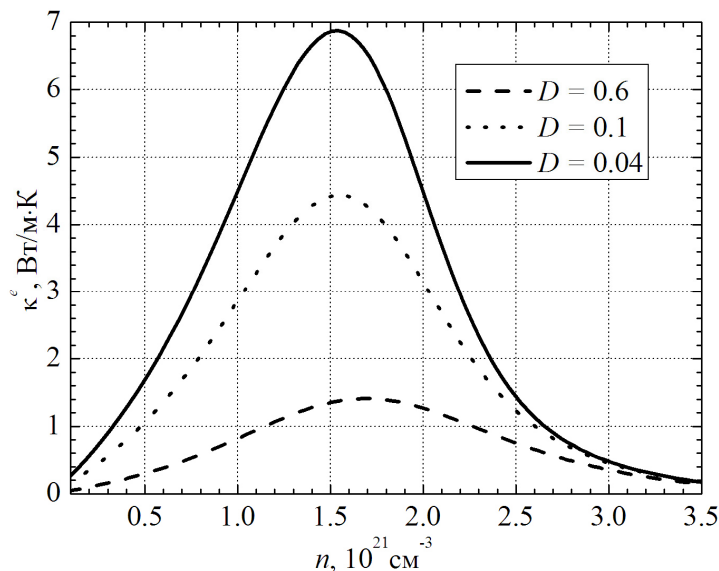


Рис. 1. Залежності електронної теплопровідності κ^e від n .

$$\sigma = R_0, S = R_1 / eTR_0, \kappa^e = (e^2 T)^{-1} (R_2 - R_1^2 / R_0), \quad (1)$$

Термоелектричні властивості

Вирази (2) – (3) розраховано для визначення термоелектричних властивостей квазі-одномірних органічних кристалів TTT_2I_3 різного ступеня чистоти. ...

Висновки

Розглянуто сучасні дослідження нових органічних матеріалів для термоелектричних застосувань. Показано, що інтерес дослідників до цих матеріалів останніми роками зростає. Найвище значення $ZT \sim 0.38$ за кімнатної температури отримано в легованому ацетилені, з єдиною проблемою, що цей матеріал не є стійким. ...

Література

1. Ali Shakouri, Recent Developments in Semiconductor Thermoelectric Physics and Materials, Annu. Rev. Mater. Res. 41. - 2011. - 399 – 431.
2. Anatyshuk L.I. Thermoelectricity. V. 2. Thermoelectric power converters. – Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity, 2003. - 376 p.
3. Bengen M.E., German Patent Appl. OZ 123, 438, 1940; German Patent 869,070, 1953, Tech. Oil Mission Reel, 143,135, 1946.

